RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

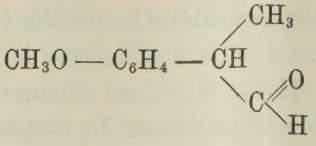
Chimica. — *Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri* (1). Nota del Corrispondente L. Balbiano.

Nella Nota pubblicata l'anno passato in questi Rendiconti (2), ho descritto due nuovi glicoli isomeri

$$CH_3O — C_6H_4 — CHOH — CHOH — CH_3$$

che si ottengono per ossidazione coll'acetato mercurico dell'anetolo, e dimostravo che l'isomeria era geometrica, perchè mediante eterificazione coll'anidride acetica e successiva saponificazione, riuscivo a trasformare la modificazione del glicole α fusibile a 62-63°, in quella β fusibile a 114-115°.

Quest'ultima modificazione, che pare la più stabile, riscaldata con piccola quantità di cloruro di zinco, dà un prodotto di disidratazione che il dott. Paolini ed io caratterizzammo come aldeide p-metossidrocinnamica (3), perchè dava la nota reazione Angeli-Rimini, caratteristica delle aldeidi, coll'acido solfinidrossilaminico del Piloty, mentre i punti di fusione dell'ossima, del semicarbazone ed il comportamento all'ossidazione la differenziavano nettamente dall'isomero 2.p-ossimetil-fenilen-3-propanal



preparata da Bougault.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico dell'Università di Roma.

(2) Rend. Acc. Lincei, t. XVI, ser. 5ª, pag. 477.

(3) Atti Acc. Lincei, 1905, 515 e Gazz. chim. ital. 36, 1906, pag. 237.

Nel febbraio dell'anno passato Tiffeneau e Daufresne (1) per ebollizione con acido solforico al 20 % dello stesso glicole β ottennero un prodotto di disidratazione $C_{10}H_{12}O_2$ che considerano invece come anisilchetone

$$CH_3O — C_6H_4 — CH_2 — CO — CH_3$$

perchè dà un semicarbazone p. f. 182°, mentre il semicarbazone da noi preparato fonde a 174-175°.

Se i due chimici francesi avessero applicata al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini si sarebbero accorti che l'interpretazione da loro escogitata della reazione non regge all'esperienza, perchè il prodotto di disidratazione non è un *chetone* ma un'*aldeide*.

Ho ripetuto e riferisco in questa Nota una serie di esperienze fatte allo scopo di riconfermare che *il prodotto di disidratazione dei glicoli derivanti dell'anetolo è un'aldeide* ed inoltre ho cercato di dimostrare *che questo è l'unico prodotto che si forma.*

Ho tentato dapprima di ottenere per via sintetica l'aldeide p-metossi-idrocinnamica, per poterla confrontare col mio prodotto di disidratazione, ma ho trovato ostacoli insuperabili nell'esecuzione. Ho preparato perciò l'aldeide p-metossicinnamica condensando, col processo di M. Scholtz ed A. Wiedemann (2), l'aldeide anisica coll'acetaldeide in presenza di idrato sodico, ed ho potuto accertare l'esattezza dei loro risultati. Ho verificato la purezza dell'aldeide, oltre che dal p. f. 59°, trasformandola in semicarbazone cristallizzato in belle laminette splendenti, leggermente colorate in giallo se si ha dalla soluzione benzolica, invece in begli aghi setacei dall'alcool. È poco solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nell'etere acetico; si scioglie bene nell'acido acetico glaciale. Fonde con decomposizione a 202-203° (term. Anschutz) cominciando ad ingiallire a 195°. La determinazione dell'azoto, N % 10,12 calc. 19,18, confermò la purezza del prodotto.

Se l'aldeide viene idrogenata con zinco ed acido acetico, la reazione si porta anche sul gruppo aldeidico, perchè il composto oleoso che si ottiene, non reagisce più colla semicarbazide, perciò ho tentato di idrogenare l'acetalio corrispondente, ma tanto col metodo di Fischer ed Erwin Hoffa (3) quanto col metodo di L. Claisen non sono riuscito ad ottenere tale composto. L'aldeide p-metossicinnamica disciolta in 4 p. di alcool metilico anidro contenente 1 % di acido cloridrico, abbandonata alla temperatura ordinaria per 8 a 10 giorni si resinifica e colla distillazione del solvente, anche a bassa temperatura a pressione ridotta, si ottiene soltanto resine peciose e rimane una certa quantità di aldeide inalterata. Lo stesso risultato ho ottenuto col

(1) Compt. Rend. Acc. 144, 1907, 1354.
(2) Berl. ber. 36, 1903, 853.
(3) Berl. ber. 31, 1898, 1989.

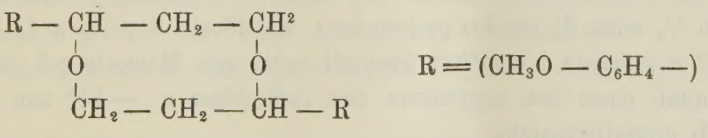
procedimento di Claisen (1) coll'etere ortoformico, adoperando come catalizzatore una traccia di acido cloridrico. L'aldeide però dà coll'acido del Piloty, il sale di rame dell'acido idrossamico corrispondente secondo la reazione Angeli-Rimini, ma nello stesso tempo una notevole quantità di aldeide si resinifica; infatti 1 gr. mi ha dato circa gr. 0,5 di sale ramico, mentre la teoria sarebbe gr. 1,5. Dalla parte resinosa potei separare col cloridrato di semicarbazide una piccola quantità di aldeide inalterata. Il sale di rame dell'acido idrossamico sciolto in acido cloridrico diluito dà colla soluzione di cloruro ferrico la colorazione violetta caratteristica.

Fallito il tentativo sintetico ho seguito quantitativamente la reazione Angeli-Rimini sui due prodotti disidratati dei glicoli dell'anetolo.

Per mettermi nelle stesse condizioni nelle quali hanno operato Tiffeneau e Daufresne ho ottenuto la disidratazione dei due glicoli mediante ebollizione prolungata con soluzione al 20 % di acido solforico, ed i risultati ottenuti si possono riassumere nelle seguenti conclusioni.

1°. Tanto il glicole α quanto il β danno come prodotto di disidratazione un liquido che distilla, dopo ripetute rettificazioni nel vuoto, a 136-137° a 10 mm., 141-142° a 14 mm. (2). Contemporaneamente si forma da tutti e due i glicoli una piccola quantità, circa 2 gr. da 60 gr. di glicole, di una sostanza bianca cristallizzata in bei prismetti microscopici fus. a 181-182°, che l'analisi dimostrò essere un isomero del liquido prodotto principale e di cui il peso molecolare determinato crioscopicamente colla soluzione benzolica, portò alla formola $(C_{10}H_{12}O_2)^2$ di un dimero. In questo composto la funzione aldeidica è scomparsa, nè l'aggruppamento delle due molecole è avvenuto come nella formazione del benzoino dall'aldeide benzoica, perchè esso non reagisce colla semicarbazide.

Si è indagato, con risultato negativo, se la condensazione fosse avvenuta con formazione di etere, ma il composto resiste alla saponificazione coll'etilato sodico. Si è escluso parimenti un concatenamento etilenico, con formazione di ossidrili, perchè il composto non assorbe bromo in soluzione acetica, nè da derivati benzoilici mediante la benzoilizzazione col processo Einhorn (3); perciò per esclusione si arriva ad uno schema



contenente i 2 at. di ossigeno sotto forma di ossido alchilico. *I prodotti di disidratazione dei due glicoli dell'anetolo sono quindi identici.*

(1) Berl. ber. 29, 1896, 1005 e 40, 1907, 3903.
(2) Nella Memoria citata col dott. Paolini s'era trovato 132-135° a 10 mm.
(3) Liebig's Ann. 301, 95.

2°. I semicarbazoni dei due prodotti sono identici, e cristallizzati frazionatamente dall'alcool si dimostrano costituiti dello stesso ed identico prodotto perchè le diverse frazioni mantengono lo stesso p. f. 175-176°.

3°. La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilamminico del Piloty ha luogo in modo incompleto, perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato, come ha luogo nel caso dell'aldeide p-metossicinnamica. Nel residuo, separato il sale di rame dell'acido idrossamico, si può mediante la semicarbazide ricuperare l'aldeide inalterata e questa ha le proprietà del composto primitivo e sottoponendola di nuovo alla reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, si ha nuovamente una seconda porzione di sale ramico, resine ed aldeide inalterata, che dà una nuova porzione di semicarbazone p. f. 175-176°, che frazionato per cristallizzazione dell'alcool si dimostra una sostanza unica. Da queste esperienze sono autorizzato a concludere che *l'aldeide ottenuta nella disidratazione dei due glicoli è una sostanza unica.*

4°. Non ho potuto completare lo studio del sale ramico dell'acido idrossamico per difetto di materiale, perchè all'idrolisi, almeno nelle condizioni tentate, si resinifica in gran parte e dei prodotti di decomposizione ho potuto soltanto caratterizzare l'acido anisico ed una sostanza cristallizzata azotata di cui non ho potuto finora stabilire in modo indiscutibile la composizione.

Parte sperimentale.

I.

Disidratazione del β-glicole dell'anetolo.

Gr. 30 circa di β-glicole fusibile a 114-115° si fanno bollire a ricadere per 5 ore con gr. 160 di acido solforico al 20 %, indi, dopo raffreddamento, si estrae con etere l'olio giallo-rossastro che si è separato. Distillato l'etere rimane come residuo un olio che lentamente deposita una piccola quantità di sostanza cristallina, deposito che dopo alcuni giorni è completato. Questa sostanza verrà descritta e studiata in seguito, perchè è identica a quella che si separa nella disidratazione del α-glicole: la quantità di essa è piccola, pesa circa 1 gr. La parte oleosa viene sottoposta alla distillazione a pressione ridotta; distilla a 14 mm. in massima parte fra 140-145°, lasciando $^1/_6$ circa di residuo pecioso nero. Rettificata distilla a 14 mm. fra 141-142° e presenta i caratteri descritti nella mia Memoria col dott. Paolini, ai quali posso ora aggiungere che raffreddata a — 15° non presenta indizio di cristallizzazione.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1884 sostanza CO_2 gr. 0,5024 H_2O gr. 0,1282

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
C	72,72	73,17
H	7,56	7,32

Semicarbazone. Gr. 1 di aldeide dettero gr. 1,22 (teorico 1,24) di composto, che cristallizzato frazionatamente dall'alcool presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione 175-176°. Cristallizza in belle laminette come è stato descritto nella Memoria pubblicata col dott. Paolini.

Reazione Angeli-Rimini. Siccome da saggi preliminari si era accertato che la trasformazione dell'aldeide in acido idrossamico col composto idrossilaminico del Piloty non avviene completa, ma con parziale resinificazione dell'aldeide, mentre una notevole quantità di essa rimane inalterata, si seguì quantitativamente la reazione.

Gr. 7 di aldeide, sciolta in alcool assoluto, si addizionò di cm^3 66,5 di soluzione doppio normale di idrato potassico, indi si aggiunse tanto alcool assoluto fino ad ottenere soluzione limpida e poco alla volta, agitando e raffreddando gr. 7,35 di acido del Piloty. La soluzione assume color giallo-rosso che va man mano aumentando d'intensità; dopo 24 ore si distilla l'alcool a b. m.; si separa un olio giallo-rosso che viene estratto con etere. La soluzione eterea lascia alla distillazione un olio che pesa gr. 4,5.

La parte acquosa alcalina viene scaldata a b. m. per eliminare l'etere, indi filtrata da un po' di sostanza resinosa e resa leggermente acida con acido acetico, viene trattata con leggero eccesso di soluzione satura a freddo di acetato ramico. Si produce subito un precipitato fioccoso di color verde bottiglia che poco a poco diventa polverulento. Dopo 24 ore si filtra. Si lava prima con acqua fredda, indi con alcool ed infine con etere, solventi nei quali è quasi insolubile (1); si dissecca nel vuoto sull'acido solforico. Il peso del sale è di gr. 1,8.

L'olio estratto con etere si distilla a pressione ridotta; la maggior parte distilla a 10 mm. verso i 140°, ma durante la distillazione succede decomposizione, perchè il liquido passa lattiginoso per acqua che distilla. La parte distillata, dopo che si è chiarificata col riposo e filtrata per filtro asciutto, raffreddata a — 15° si conserva liquida e pesa gr. 2,8.

Su di essa si ripetè l'azione dell'acido solfoidrossilaminico di Piloty, nelle stesse condizioni su descritte; si potè avere altri gr. 0,7 di sale ramico dell'acido idrossamico e rimase per distillazione dell'etere un residuo oleoso pesante gr. 1,8 che venne lavorato con semicarbazide.

Le due porzioni di sale ramico riunite vennero analizzate col seguente risultato:

Gr. 0,2311 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,0668 di CuO. Giova avvertire che anche con riscaldamento lento non si evita la deflagrazione.

(1) Il composto può dirsi praticamente insolubile, tuttavia le acque di lavaggio danno la caratteristica colorazione violetta col cloruro ferrico.

Gr. 0,2375 sostanza dettero cm^3 11,3 di azoto a 23° ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 758.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_3Cn$
Cn %	23,09	24,77
N %	5,33	5,46

Traccia minima di detto sale sciolto in acido cloridrico diluito dà col cloruro ferrico intensa colorazione viola.

Il semicarbazone ottenuto dalla parte oleosa ultima, depurato per cristallizzazione dall'alcool, cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175° (term. Anschutz); il suo peso ascende a gr. 1,6.

Dalla esperienza descritta si deduce quindi che da gr. 7 di $C_{10}H_{12}O_2$, anidride del glicole dell'anetolo $CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH_3$ si ottenne gr. 2,5 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 1,59 di anidride, ma l'ottenere nel secondo trattamento coll'acido del Piloty il sale ramico dell'acido idrossamico e nella parte inattaccata il semicarbazone colle stesse proprietà che ha quello del composto primitivo mi autorizza a concludere *che il prodotto* $C_{10}H_{12}O_2$ *di disidratazione del glicole è una sostanza unica* ed è un'*aldeide perchè dà il composto idrossamico che un chetone come pretendono i sigg. Tiffenau e Daufresne non potrebbe dare* e difatti non dà effettivamente come ho dimostrato nella Nota: *Sui 1-ossimetil-p-fenil 1,2-propilenglicoli stereoisomeri* (1).

Un' altra esperienza fatta nelle stesse condizioni dette il seguente risultato.

Gr. 6,43 di aldeide lavorata coll'acido del Piloty dettero gr. 1,18 di sale ramico corrispondente a gr. 0,74 di aldeide e dal residuo etereo si ottenne, col cloridrato di semicarbazide, gr. 3,3 di semicarbazone fus. a 175° corrispondente a gr. 2,45 di aldeide inalterata.

II.

Disidratazione del α-glicole dell'anetolo.

Gr. 60 circa di glicole fusibile a 62-63° si sciolgono a caldo in gr. 200 di acido solforico al 20 % e si fanno bollire a ricadere per 6 ore, indi, dopo raffreddamento, si estrae l'olio giallo separatosi con etere. Il residuo della distillazione dell'etere è un olio giallo, pesante circa gr. 53, che col riposo alla temperatura ordinaria lascia depositare una piccola quantità di sostanza cristallizzata. L'olio si lasciò per qualche giorno alla temperatura dell'ambiente, 10-15°, fino a che il deposito cristallino fosse completato, indi decantato, si sottopose alla distillazione frazionata a pressione ridotta.

(1) Rend. Lincei, 1907, 478.

La quantità di sostanza cristallina ammonta a circa gr. 2 e verrà in seguito descritta.

La parte oleosa distilla a 27 mm. in massima parte fra 150-156°, lasciando una certa quantità, circa $^1/_6$ di residuo pecioso nero. Sottoposta a ripetute rettificazioni si raccoglie in massima parte in una porzione bollente a 10 mm. fra 136-137°, che si presenta in un liquido leggermente giallognolo di un debole odore aromatico; raffreddato a — 15° si conserva liquido e non accenna a cristallizzare.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2574 sostanza dettero CO_2 gr. 0,686 — H_2O gr. 0,1732.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
C	72,69	73,17
H	7,47	7,32

Semicarbazone. Gr. 1,67 della sostanza dettero gr. 2,1 di semicarbazone (teorico gr. 2,25), che ricristallizzato ripetutamente e frazionato dall'alcool, presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione di 174-176°, il che unito agli altri fatti che descriverò in seguito, serve a dimostrare l'omogeneità della sostanza.

Il semicarbazone cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175-176° (term. Anschutz) ed all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2328 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero cm^3 38 di azoto a 18° e 768 mm. a 0°.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{15}N_3O_2$
N %	19,05	19,00

Reazione Angeli-Rimini. Riassumo per brevità i dati sperimentali, rimandando per il dettaglio dell'esperienze a quanto ho scritto per il β-glicole.

Gr. 25 di aldeide proveniente dal α-glicole dettero gr. 5,7 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 3,6 di aldeide; dall'estratto etereo, lavorato con cloridrato, di semicarbazide si ottennero gr. 16,65 di semicarbazone corrispondenti a gr. 9,05 di aldeide. Il semicarbazone si cristallizzò frazionatamente dall'alcool e delle diverse frazioni si determinò il punto di fusione, che si constatò sempre di 175-176° (term. Anschutz) per ogni frazione. Le diverse frazioni riunite si idrolizzarono per riscaldamento a 100° in autoclave con acido cloridico diluito; l'aldeide rimessa in libertà distilla a 11 mm. fra 140-141° e raffreddata a — 15° di conserva limpida e non accenna a cristallizzazione.

Gr. 7,8 di quest'aldeide ricuperata, dettero per trattamento coll'acido del Piloty, gr. 1,3 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 0,84 di aldeide e gr. 4,73 di semicarbazone corrispondenti a gr. 3,5 di

aldeide. Il semicarbazone cristallizzato dall'alcool ha il punto fusione 175-176° (term. Anschutz).

Le due porzioni di sale ramico riunite dettoro all'analisi dell'azoto il seguente risultato:

Gr. 0,2828 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero cm^3 14,5 di azoto a 23° e 761 mm. a 0°.

	Trovato	Calcolato
N %	5,77	5,46

Da queste esperienze risulta evidente che il composto $C_{10}H_{12}O_2$ ottenuto per disidratazione del β-glicole dell'anetolo *è un aldeide* ed è un composto unico identico a quello risultante dalla disidratazione dell'α-glicole.

III.

Idrolisi del sale di rame dell'acido idrossamico.

Ho tentato di idrolizzare in diverse condizioni questo sale di rame, ma finora non sono riuscito a caratterizzare tutti i composti che contemporaneamente si formano. Oltre a grandi quantità di resine si produce una piccola quantità di acido anisico che ho caratterizzato colla combustione e col punto di fusione. L'acido non era completamente depurato perchè era un po' colorato; fondeva fra 181-182°, mentre l'acido anisico puro fonde a 184° e dava all'analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_3$
C %	62,18	63,12
H %	5,62	5,26

Accompagna l'acido anisico una piccola quantità di sostanza contenente azoto, cristallizzata in belle lamine splendenti fondenti verso i 150°, la cui composizione corrisponde alla formola $C_6H_7NO_4$.

	Trovato	Calcolato
C	46,00	45,85
H	4,79	4,45
N	8,69	8,91

Sulla funzione e costituzione di essa non posso per ora fare alcuna considerazione.

IV.

Polimero dell'aldeide $C_{10}H_{12}O_2$.

Le due frazioni di composto cristallizzato che si sono deposte dalle aldeidi gregge provenienti dalla disidratazione dei due glicoli dell'anetolo, presentano lo stesso punto di fusione 178-180°, quindi vennero riunite e ricristallizzate ripetute volte dall'alcool assoluto bollente, fino a costanza del punto di fusione.

La sostanza pura cristallizza in bei prismetti microscopici, bianchi; insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool bollente e pochissimo nel freddo; è abbastanza solubile nel benzolo freddo (circa 2 %), di più nel benzolo bollente. Fonde senza decomporsi a 181-182° (term. Auschutz).

L'analisi dette ii seguente risultato:

I	Sostanza gr. 0,1983	CO_2 gr. 0,5284	H_2O gr. 0,1342
II	» » 0,1439	» » 0,3826	» » 0,0989

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
	I	II	
C	72,67	72,51	73,17
H	7,51	7,63	7,32

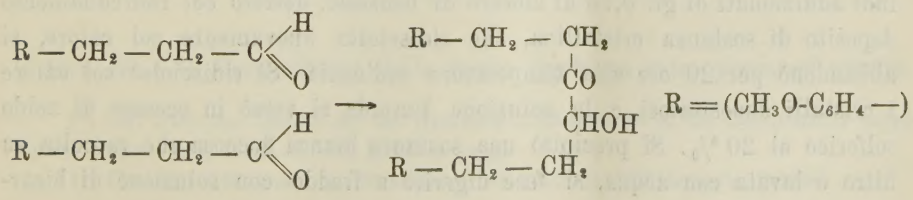
La determinazione crioscopica del peso molecolare nel benzolo dette il seguente risultato:

			Trovato	Calcolato per $(C_{10}H_{12}O_2)^x$
Conc. 1,68	Ab. term. 0°,25	P. M.	336	328

Di confronto si fece una determinazione crioscopica nel benzolo del peso molecolare dell'aldeide derivante dall'α-glicole:

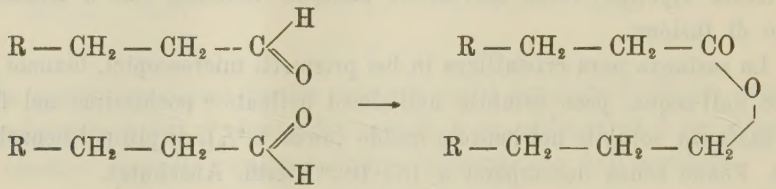
			Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
Conc. 2,944	Ab. term. 0°,90	P. M.	163	164

Per dimostrare se il modo di concatenamento delle due molecole fosse avvenuto come pel benzoino dall'aldeide benzoica



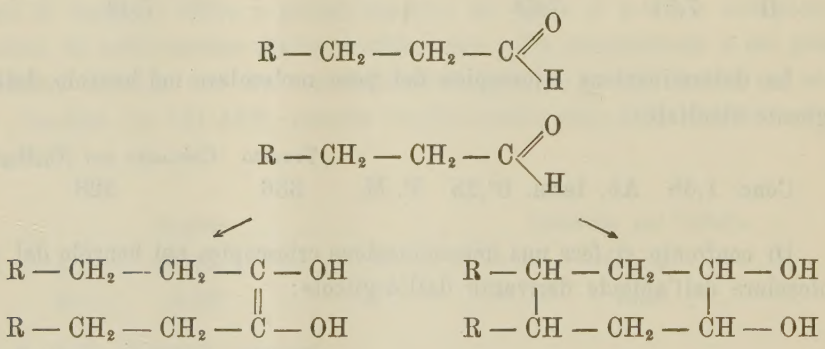
si sospesero gr. 0,75 del polimero in 30 a 35 gr. di alcool a 95 % e si addizionarono di una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,25 di cloridrato di semicarbazide e gr. 0,25 di acetato potassico, indi si fece bollire a ricadere il tutto fino a soluzione completa. Col raffreddamento cristallizzarono gr. 0,65 di sostanza inalterata che fonde a 180-181° ed un'altra piccola quantità, presentante lo stesso punto di fusione, si ricava dalle acque madri.

Il concatenamento rappresentato dallo schema:



è escluso perchè gr. 0,5 di composto fatti bollire per 4 a 6 ore con 20 o 25 cm^3 di alcool assoluto addizionato di un leggero eccesso di etilato sodico, non vengono alterati per niente e si riottiene nella stessa quantità il composto primitivo collo stesso p. f. 180-181°.

Un concatenamento che dia origine a nuclei aliciclici con formazione di ossidrili o a legami etilenici, come sarebbero quelli rappresentati dagli schemi:



non venne confermato dall'esperienza. Il dimero in soluzione acetica non assorbe bromo, e un tentativo di benzoilizzazione col metodo Einhorn ha dato risultato negativo.

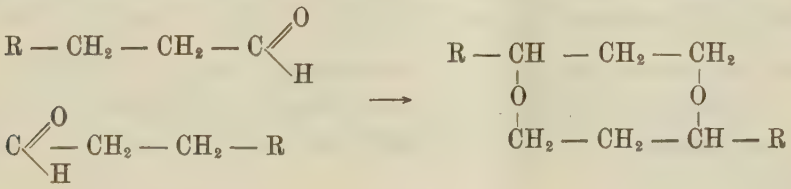
Gr. 0,85 di composto disciolti in cm^3 9 di piridina a blando calore, indi addizionati di gr. 0,73 di cloruro di benzoile, dettero col raffreddamento deposito di sostanza cristallina, che ridisciolta nuovamente col calore, si abbandonò per 20 ore alla temperatura ordinaria. Si ridisciolse col calore i cristalli depositatosi e la soluzione limpida si versò in eccesso di acido solforico al 20 %. Si precipitò una sostanza bianca fioccosa che raccolta su filtro e lavata con acqua, si fece digerire a freddo con soluzione di bicar-

bonato di sodio in eccesso. Si lavò in seguito il residuo insolubile con acqua, si asciugò su carta e si disseccò nel vuoto sull'acido solforico. Il peso di essa è gr. 0,83; fonde a 181-182° ed all'analisi dette:

	Trovato	Calcolato
C	72,72	73,17
H	7,58	7,32

Il che dimostra essere la sostanza primitiva inalterata.

Per esclusione si deve ritenere che i due atomi di ossigeno del dimero dell'aldeide siano sotto forma di ossido alchilico come ad es. nello schema:



Matematica. — *Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale* $F(x_1, x_2) f(x_3)$. Nota di F. A. Dall'Acqua, presentata dal Corrispondente Levi-Civita.

Argomento di questa Nota è una generalizzazione di un notissimo problema di Lamè (1), e può enunciarsi così:

« Determinare l'elemento lineare di una varietà con tre dimensioni in « guisa che l'equazione del Laplace ammetta un integrale della forma « $F(x_1, x_2) f(x_3)$, dove F contiene due ed f una costante, arbitrarie e non « moltiplicative ».

Qui ed in seguito, sempre, indico con lettere latine maiuscole le funzioni indipendenti da x_3, con lettere latine minuscole quelle indipendenti da x_1, x_2 (2), con lettere greche tutte le altre.

I risultamenti cui giungo sono i seguenti, abbastanza semplici:

« Esistono due tipi per il quadrato dell'elemento lineare della varietà « cercata, tipi che si possono scrivere rispettivamente

$$ds^2 = \left[\sum_{1}^{2}{}_{h,k} (q\mathrm{A}_{hk} + r\mathrm{B}_{hk} + s\mathrm{C}_{hk})\, dx_h\, dx_k\right] + (\mathrm{D}\boldsymbol{H}\, dx_3)^2$$

$$ds^2 = \lambda \sum_{1}^{2}{}_{h,k} \mathrm{A}_{hk}\, dx_h\, dx_k + (\lambda \mathrm{B}\, dx_3)^2$$

« dove $\boldsymbol{H}^2$ è il discriminante della forma racchiusa entro parentesi quadra.

(1) Cfr. Darboux, *Leçons sur les Systèmes orthogonaux et les Coordonnées curvilignes*. Paris, 1898, L. II, C. III, § 121 e segg.

(2) Eccezion fatta per i coefficienti a_{rs} del quadrato dell'elemento lineare.

« È notevole che nell'uno e nell'altro caso le superfici $x_3 = \text{cost}$ sono « ortogonali alle $x_1 = \text{cost}$, $x_2 = \text{cost}$, e costituiscono una famiglia iso- « terma ».

1. Cominciamo dal considerare la portata delle nostre ipotesi.

La funzione $f(x_3)$ contiene una costante arbitraria *non moltiplicativa*: quindi la conterrà anche la $\frac{\partial \log f}{\partial x_3}$, che avrà perciò essa pure un grado di arbitrarietà.

Analogamente la $F(x_1, x_2)$ contiene *due* costanti arbitrarie non moltiplicative: le conterranno quindi le $\frac{\partial \log F}{\partial x_1}, \frac{\partial \log F}{\partial x_2}$, i cui valori potranno quindi considerarsi arbitrarii e — ammetteremo anche — indipendenti.

La funzione $F(x_1, x_2) \cdot f(x_3)$ deve sodisfare l'equazione del Laplace. Avremo dunque in coordinate generali (indicando con apici le derivazioni rispetto ad x_3)

$$\text{(A)} \qquad \begin{aligned} &f'' F a^{(33)} + f' \left[\sum_1^2{}_h \frac{\partial F}{\partial x_h} a^{(3h)} + F \underset{2}{\Delta} x_3 \right] + \\ &+ f \left[\sum_1^2{}_{h,k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_h \partial x_k} a^{(hk)} + \sum_1^2{}_h \frac{\partial F}{\partial x_h} \underset{2}{\Delta} x_h \right] = 0 . \end{aligned}$$

Se facciamo in questa x_1 e x_2 costanti (possiamo senza ledere la generalità porre $x_1 = x_2 = 0$) la (A) assume la forma: $f'' + f'p + fq = 0$, o scegliendo opportunamente il parametro x_3

$$f'' + fq = 0 .$$

Per questa la (A) si riduce a contenere solo la f' e la f, o meglio la $\frac{d \log f}{dx_3}$, e per l'osservazione fatta sopra dovrà essere soddisfatta per ogni valore di questa derivata. Essa quindi si scinderà nelle due

$$\text{(B)} \qquad \sum_1^2{}_h \frac{\partial F}{\partial x_h} a^{(3h)} + F \underset{2}{\Delta} x_3 = 0$$

$$\text{(C)} \qquad \sum_1^2{}_{h,k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_h \partial x_k} a^{(hk)} + \sum_1^2{}_h \frac{\partial F}{\partial x_h} \underset{2}{\Delta} x_h - F q a^{(33)} = 0 .$$

Queste pure, per l'osservazione già fatta, devono essere soddisfatte per ogni valore di $\frac{\partial \log F}{\partial x_1}$ e $\frac{\partial \log F}{\partial x_2}$. La (B) si scinderà quindi alla sua volta nelle

$$\text{(1)} \qquad a^{(13)} = 0 \quad , \quad a^{(23)} = 0$$
$$\underset{2}{\Delta} x_3 = 0 .$$

Quindi le superficie $x_3 = \text{cost}$ sono ortogonali alle $x_1 = \text{cost}$, $x_2 = \text{cost}$, e costituiscono una famiglia isoterma.

La $\underset{2}{\Delta} x_3 = 0$ sviluppata e integrata dà immediatamente

$$a^{(33)}\sqrt{a} = \mathrm{D}. \tag{2}$$

2. Poniamo per comodità

$$a_{11} = \alpha_4 \mathrm{D} \quad , \quad a_{22} = \alpha_2 \mathrm{D} \quad , \quad a_{12} = -\alpha_3 \mathrm{D}. \tag{3}$$

Sarà allora

$$\alpha_{r+s} = a^{(rs)}\sqrt{a} \qquad (r, s = 1, 2).$$

Porremo anche

$$\alpha_5 = \sqrt{a}\underset{2}{\Delta} x_1 = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_2} \quad ; \quad \alpha_6 = \sqrt{a}\underset{2}{\Delta} x_2 = \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_4}{\partial x_2} \tag{4}$$

e talvolta scriveremo anche

$$\alpha_1 = q\mathrm{D}.$$

Faremo inoltre

$$(\alpha_h)_{x_3=0} = \mathrm{A}_h \quad ; \quad (\alpha_h)_{x_3=h_0} = \mathrm{B}_h \qquad (h_0 = \text{cost}).$$

Con queste posizioni la (C) assume la forma

$$\sum_{1}^{2}{}_{h,k} \frac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x_h \partial x_k} \alpha_{h+k} + \sum_{1}^{2}{}_{h} \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_h} \alpha_{4+h} - \mathrm{F}\alpha_1 = 0 .$$

È poi ovvia la forma che assumerebbero le equazioni che si traggono da questa per $x_3 = 0$ e per $x_3 = h_0$.

Queste tre equazioni — se indichiamo con Δ_{rst} il determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha_r & \alpha_s & \alpha_t \\ \mathrm{A}_r & \mathrm{A}_s & \mathrm{A}_t \\ \mathrm{B}_r & \mathrm{B}_s & \mathrm{B}_t \end{vmatrix}$$

— si possono facilmente risolvere sispetto alle derivate seconde di F (purchè $\Delta_{234} \neq 0$). Avremo

$$\text{(C')} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x_1^2} = \mathrm{F}\dfrac{\Delta_{134}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_1}\dfrac{\Delta_{534}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_2}\dfrac{\Delta_{634}}{\Delta_{234}} \\ 2\dfrac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x_1 \partial x_2} = \mathrm{F}\dfrac{\Delta_{214}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_1}\dfrac{\Delta_{254}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_2}\dfrac{\Delta_{264}}{\Delta_{234}} \\ \dfrac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x_2^2} = \mathrm{F}\dfrac{\Delta_{231}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_1}\dfrac{\Delta_{235}}{\Delta_{234}} - \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_2}\dfrac{\Delta_{236}}{\Delta_{234}} \end{cases}$$

I primi membri di queste sono indipendenti da x_3: dovranno quindi essere

tali i secondi membri, e tali quindi — per la osservazione già ricordata — i coefficienti della F e delle sue derivate.

La condizione trovata, per i coefficienti di una delle tre equazioni, si scrive (sviluppando i determinanti Δ)

$$(5) \qquad \alpha_1 = \sum_2^4{}_h \alpha_h P_h \quad ; \quad \alpha_5 = \sum_2^4{}_h \alpha_h Q_h \quad ; \quad \alpha_6 = \sum_2^4{}_h \alpha_h R_h :$$

per i coefficienti delle altre due essa è allora identicamente sodisfatta. Infatti, se insieme con le (5) consideriamo quelle che se ne ottengono facendovi una volta $x_3 = 0$ e una volta $x_3 = h_0$, otteniamo le colonne di indice 1 , 5 , 6 (nei determinanti Δ) espresse linearmente per le colonne di indice 2 , 3 , 4. Se le colonne 1 , 5 , 6 si sostituiscono, nei Δ che le contengono, con tali espressioni, si vede facilmente che le P rappresentano i coefficienti di F, le Q i coefficienti di $\frac{\partial F}{\partial x_1}$, le R i coefficienti di $\frac{\partial F}{\partial x_2}$, nelle (C'). Tali coefficienti riescono quindi indipendenti da x_3, come avevamo asserito.

3. Ritorniamo alle equazioni (5). Le due ultime, ricordando le (4), facilmente si scrivono:

$$(5') \qquad \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_2} = \sum_2^4{}_h \alpha_h Q_h \quad ; \quad \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_4}{\partial x_2} = \sum_2^4{}_h \alpha_h R_h .$$

Queste evidentemente ammettono dei sistemi di integrali indipendenti da x_3. Indicandone tre. linearmente indipendenti (1), con

$$\alpha_h = L_h \quad , \quad \alpha_h = M_h \quad , \quad \alpha_h = N_h \qquad (h = 2 , 3 , 4)$$

sarà pure un sistema integrale

$$\alpha_h = t L_h + r M_h + s N_h \qquad (h = 2 , 3 , 4).$$

Queste dovranno soddisfare la prima delle (5)

$$q D = \sum_2^4{}_h \alpha_h P_h ,$$

e quelle che se ne traggono per derivazione rispetto ad x_3. È facile riconoscere allora che deve essere (p. es.) $t = q$ e

$$(6) \qquad \sum_2^4{}_h M_h P_h = 0 \quad , \quad \sum_2^4{}_h N_h P_h = 0 ;$$

e se $q \neq 0$

$$\sum_2^4{}_h L_h P_h = D.$$

(1) Che essi esistano si vede facilmente, ricordando noti teoremi di Calcolo. Si sa infatti che scelto α_4 ad arbitrio ci sono due soli integrali $\alpha_2(x_1 , x_2)$, $\alpha_3(x_1 , x_2)$ del sistema (5'), che per $x_1 = x_1^{(0)}$ si riducono a due funzioni prefissate $u(x_2)$, $v(x_2)$. L'arbitrarietà poi di α_4 , u , v assicura che il determinante $\| L_1 M_2 N_3 \|$ è diverso da zero per $x_1 = x_1^{(0)}$ e quindi per valori di x_1 che si scostino abbastanza poco da questo.

Queste sono sempre possibili per opportuni valori delle P. Queste, e queste soltanto, se le P sono diverse da zero (1). Quindi non esiste in tal caso un sistema integrale del tipo trovato,, con più di 3 termini.

È poi facile riconoscere che questo sistema integrale trinomio (per P_2, P_3, P_4 non tutte nulle) è il più generale possibile (2).

Abbiamo così finalmente, ricordando le (3) e le (1), (2), e scrivendo A_{hk}, B_{hk}, C_{hk} in luogo di L_hD, M_hD, N_hD (i simboli con due indici sono simmetrici) e $1:D$ in luogo di D:

$$(7)\qquad \begin{cases} a_{hk} = qA_{hk} + rB_{hk} + sC_{kh} & (h, k = 1, 2): \\ a_{13} = 0 \quad , \quad a_{23} = 0 \quad , \quad a_{33} = D^2(a_{11}a_{22} - a_{12}^2) \end{cases}$$

4. Ed ora veniamo ai casi esclusi: 1°. $P_2 = P_3 = P_4 = 0$; 2°. $\Delta_{234} = 0$ ammettendo però che la matrice

$$\begin{vmatrix} \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \\ A_2 & A_3 & A_4 \end{vmatrix}$$

non sia identicamente nulla. Allora, al più scegliendo opportunamente la costante h_0, non sarà identicamente nulla neppure la matrice

$$\begin{vmatrix} A_2 & A_3 & A_4 \\ B_2 & B_3 & B_4 \end{vmatrix} = M .$$

Siano intanto nulle le P. Ricordando il loro significato, si ha tosto

$$\Delta_{134} = \Delta_{214} = \Delta_{231} = 0 .$$

L'ultima, introducendo due indeterminate λ e μ, si scrive

$$(8)\qquad \alpha_h = \lambda A_h + \mu B_h$$

dove $h = 1, 2, 3$. Le altre due, ricordando che la matrice M non è identicamente nulla, mostrano che la (8) vale anche per $h = 4$ e che è quindi $\Delta_{234} = 0$.

Basta dunque considerare il caso $\Delta_{234} = 0$: le (C') (prima della divisione ivi effettuata per Δ_{234}) portano allora, per l'osservazione più volte ricordata, che siano nulli tutti i Δ che in esse compaiono. Come nel caso delle P nulle, varranno le (8), e varranno per ogni indice h da 1 a 6. Eli-

(1) Invero un quarto integrale $\alpha_h = T_h$ dovrebbe soddisfare ad una equazione del tipo (6). Il determinante del sistema (6) così completato dovrebbe esser nullo, e quindi le T linearmente dipendenti dalle M e dalle N. L'integrale conserva quindi la sua forma $\alpha_h = qL_h + rM_h + sN_h$.

(2) Lo si vede p. es. facilmente, supponendo il sistema integr. gen. sviluppabile in serie di potenze di x_3.

minando fra queste e le (4) le α, si ottiene $\lambda = t$, $\mu = r$ (1), e con semplici modificazioni formali $\lambda = q$, $\mu = r$. Abbiamo così un caso particolare delle (7) ($s = 0$).

5. E finalmente esaminiamo l'ultimo caso: la matrice

$$\begin{vmatrix} A_2 & A_3 & A_4 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \end{vmatrix}$$

è identicamente nulla. Se ne trae

$$\alpha_h = \lambda A_h \qquad (h = 2, 3, 4).$$

Allora tutti i Δ risultano nulli, e le (C') identicamente sodisfatte.

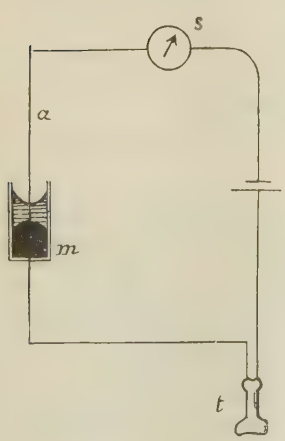
I coefficienti del quadrato dell'elemento lineare assumono la forma

$$(r, s = 1, 2) \qquad a_{rs} = \lambda A_{rs} \quad , \quad a_{13} = a_{23} = 0 \quad , \quad a_{33} = \lambda^2 B^2$$

dove abbiamo indicato con B^2 l'espressione positiva $(A_{11} A_{22} - A_{12}^2) : D^2$, e con λ una funzione completamente arbitraria.

Fisica. — *Su un rivelatore di onde elettriche.* Nota di L. Tieri e U. Cialdea, presentata dal Socio P. Blaserna.

Una goccia di mercurio m (vedi fig.) comunica col polo negativo di una pila Warren de la Rue, il polo positivo della quale è in comunicazione con un sottilissimo ago da cucire a. La superficie libera del mercurio è ricoperta da uno strato di liquido cattivo conduttore purissimo e assolutamente anidro. Per mezzo di un congegno micrometrico al quale l'ago è rigidamente connesso, si sposta l'ago in modo che venga a sfiorare appena il menisco di mercurio. Tale apparecchio è pronto per rivelare la presenza di onde elettroma gnetiche quando un milliamperometro s inserito nel circuito accusa il passaggio di una corrente di due o tre milli-ampère. Anche un telefono t inserito nel circuito ci accusa per mezzo di un soffio quando l'apparecchio è al suo massimo di sensibilità. In tali condizioni esso rivela le onde generate da un campanello elettrico a circuito chiuso posto alla distanza di circa otto metri, purchè si abbia l'avvertenza di adoperare del mercurio purissimo e l'ago con punta pulita.



(1) Si ottengono quattro equazioni lineari omogenee nelle derivate prime di λ e μ rispetto a x_1 e x_2. Il determinante del sistema non è identicamente nullo, come si vede p. es. se si prende h_0 tale che $(q)_{x_2 = h_0} = 0$.

A prima vista potrebbe sembrare che tale rivelatore fosse simile al coesore Castelli, però differisce sostanzialmente da esso, essendo indispensabile la presenza del liquido cattivo conduttore fra la punta di acciaio e il menisco di mercurio. Ne è da confondersi con l'autodecoesore Lodge, poichè in questo non vi è contatto fra la ruota girante di acciaio a orlo tagliente e il mercurio, a causa del velo d'olio che ricopre il taglio della ruota stessa.

Da un grossolano esame microscopico ci sembra di poter dire quale sia il funzionamento del nostro rivelatore di onde e quale sia la causa che determina in esso la decoesione. Quando è al suo massimo di sensibilità abbiamo notato che delle bollicine di vapore si formano all'estrema punta dell'ago, e molto probabilmente è la formazione del vapore che determina la decoesione. Quando le onde arrivano, viene alterato il contatto fra la punta di acciaio e il menisco del mercurio, contatto che viene subito modificato dalla formazione del vapore.

Un altro elemento che fa sembrar giusta la precedente spiegazione, va ricercato nel liquido che si adopera. I liquidi da noi adoperati furono etere, solfuro di carbonio, acetone, cloroformio, alcool, benzolo, acqua distillata, toluolo, benzina, olio di trementina, anilina e glicerina. Ed abbiamo notato che, disponendo le cose come in figura, con liquidi aventi il punto di ebollizione basso il funzionamento del rivelatore è ottimo, mentre funziona male o non funziona affatto con liquidi aventi il punto di ebollizione elevato. Però, aumentando e regolando opportunamente l'intensità della corrente, anche con questi ultimi liquidi alle volte l'apparecchio funziona. Quanto all'uso dell'apparecchio per recezioni radiotelegrafiche bisogna notare che esso sarebbe per sensibilità preferibile a quelli già noti, se non presentasse l'inconveniente della poca stabilità. Siccome la punta dell'ago deve avere quella determinata posizione rispetto al mercurio, perchè sia soddisfacente il funzionamento del rivelatore, ne viene che quando la detta posizione varia, o è troppo intensa la corrente che passa pel circuito, o la corrente non passa affatto: nè nell'uno nè nell'altro di questi casi l'apparecchio è sensibile. Un leggero urto può essere la causa che ciò determina. Malgrado questo inconveniente esso ci servì per ricevere dei radiotelegrammi e dei radiofonogrammi alla distanza di circa cinque chilometri.

Chimica. — *La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo* (1). Nota di G. Gallo e G. Cenni, presentata dal Socio E. Paternò.

Il dosamento del tallio presenta delle serie difficoltà basate principalmente sulla incompleta insolubilità della massima parte dei suoi sali, e sulla facile volatilità delle sue combinazioni, che non possono per conseguenza venire calcinate, senza che non subiscano una rilevante perdita di peso. Si è quindi costretti a pesare i precipitati o in filtri tarati o in crogiuoli di Gooch. I metodi di dosaggio per pesata sono fondati principalmente sull'insolubilità dell'ioduro e del cloroplatinato di tallio.

Il processo all'ioduro (2), che è il più comunemente usato, è lungi dall'essere rigoroso, perchè una piccola porzione dell'ioduro si discioglie sempre verso la fine del lavaggio, nonostante che si impieghi, come liquido di lavaggio, una soluzione di ioduro potassico ed alcool. Il cloroplatinato ha il grave inconveniente di non essere trattenuto bene dal filtro.

I metodi volumetrici sono altrettanto lunghi ed incerti, perchè si procede sempre per via indiretta, e non sono certo raccomandabili per determinazioni rigorose.

I tentativi di deporre il tallio per via elettrolitica non mancano nella letteratura, sebbene anche questa via presenti delle difficoltà, inerenti al fatto che il tallio ha la tendenza a separarsi dalle soluzioni dei suoi sali per azione della corrente elettrica, in parte allo stato metallico al catodo, ed in parte allo stato di ossido all'anodo; non riesce difficile però, mediante l'impiego di soluzioni convenienti, impedire del tutto il deposito di ossido all'anodo: ed è opportuno ricordare, a tale proposito (3), che, in presenza di eccesso di ossalato ammonico, si può da una soluzione neutra di solfato talloso separare tutto il tallio al catodo allo stato metallico; se non che, appena in contatto dell'aria (analogamente al piombo metallico deposto elettroliticamente), esso si ossida con estrema rapidità, ed il lavaggio, l'essiccamento e la pesata riescono impossibili. Per girare la difficoltà il Neumann (4) ha proposto di trattare il deposito elettrolitico, fuori del contatto dell'aria, con acido cloridrico, e di dedurre dal volume dell'idrogeno svolto, il peso del

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola ingegneri di Roma.

(2) Baubigny. Compt. Rend. 1891, 113, 544.

(3) Classen, *Quant. chem. Anal. durch Electr.* 1902, pag. 90.

(4) Berich. Deuts. chem. Gesetl. XXI, pag. 356.

metallo. Ma questo metodo, che esige apparecchi di maneggio complicato, è poco pratico, e non facile ad eseguirsi.

Collo scopo di conoscere più da vicino la strana fisonomia di questo elemento, e colla speranza di poter arrivare con un metodo già adottato da uno di noi [1] per il tellurio e l'iodio ad una verifica del peso atomico del tallio, approffittammo della cortese offerta fattaci dal sig. ing. E. Clerici del R. Ministero di agricoltura, industria e commercio, di circa 400 gr. di cloruro di tallio puro, per iniziare i nostri studî in proposito.

Diciamo subito che i numerosi tentativi da noi fatti di deporre il tallio allo stato metallico in condizioni tali da poterlo lavare e pesare, andarono completamente falliti; ragione per cui, abbandonando decisamente questa via, ci occupammo di arrivare alla determinazione elettrolitica del tallio mediante la sua separazione allo stato di ossido all'anodo.

Nella letteratura esistono alcune notizie intorno alla determinazione del tallio allo stato d'ossido mediante precipitazione anodica. Così lo Schucht [2] riferisce che da una soluzione nitrica il tallio può venire deposto o solo allo stato di sesquiossido, o in piccola parte allo stato metallico, e che questo ossido dopo arroventamento può venire pesato allo stato di TlO(?). Neumann [3] aggiunge però, citando le asserzioni di Schucht, che questa separazione non è applicabile per una determinazione quantitativa. Un solo studio particolare sulla deposizione anodica del tallio, e di cui noi venimmo a conoscenza solo quando si era già arrivati a risultati soddisfacenti col nostro metodo, venne pubblicato nel 1903 dal dott. E. Heiberg dell'Università di Kopenhagen [4]. L'Heiberg propone di operare nel seguente modo: Si sciolgono gr. 0,2-1 di solfato talloso in 80-100 cc. di acqua in capsula di platino; si aggiungono da 2-6 cc. di acido solforico normale, e 5-10 cc. di acetone; si mantiene la temperatura a 50-55° e si elettrolizza alla tensione di 1,7-2,3 Volts, e con un'intensità di corrente (di cui non specifica la densità) di 0,02, 0,05 Ampère. L'operazione dura molto a lungo, ed è necessario mantenere il liquido nell'interno della capsula a livello costante, altrimenti, la parte di ossido deposto che può rimanere scoperta, all'aggiunta di nuova acqua, si stacca sotto forma di piccole scaglie, che vengono a galleggiare nel liquido.

Secondo l'Heiberg, il peso dell'ossido deposto diminuisce dapprima mediante l'essiccamento, e questo avviene nei primi 40 minuti; in seguito invece aumenta, e l'Heiberg ammette che questo aumento sia dovuto all'azione dei prodotti della combustione del gas impiegato per riscaldare la

(1) G. Gallo, Gazz. chim. ital., t. XXXV, p. II, 1905.
(2) Zeitschr. analyt. Chem. 22 (1883) 490.
(3) Theorie und Praxis der analyt. Elektr. 1897, pag. 154.
(4) Zeitschr. für anorg. Chem. 35, pag. 347.

stufa, e principalmente all'anidride solforosa, benchè Werther (1) sia invece di opinione che si tratti dell'azione di anidride carbonica. Il migliore risultato si ottiene conservando la capsula in istufa a 160° per circa 20 minuti. Il per cento di tallio calcolato era di 80,95; l'Heiberg trova in tre determinazioni 81,22 %, 81,29 % e 81,14 %: vale a dire, e questo c'interessa di far rilevare, dei risultati sempre superiori al teorico.

Il cloruro di tallio a nostra disposizioae, venne trasformato in solfato talloso, ed accuratamente purificato con ripetute cristallizzazioni. La composizione di solfato talloso puro venne stabilita mediante la determinazione del tallio allo stato di ioduro (2) e quella dell'acido solforico.

Calcolato per Tl_2SO_4	Trovato
Tl % = 89,48	Tl % = 89,41
SO_3 % = 15,87	SO_3 % = 15,79

Dopo varî tentativi, noi trovammo che la deposizione dell'ossido di tallio all'anodo per via elettrolitica, può venire eseguita molto semplicemente nel seguente modo: Si discioglie una quantità nota del solfato talloso puro nella capsula di Classen in circa 100 cc. di acqua distillata; si aggiungono circa 10 centigr. di acido ossalico per rendere debolmente acida la soluzione, e si elettrolizza alla temperatura ordinaria impiegando come elettrodo negativo un disco di platino, mantenuto in rotazione per mezzo di una turbina ad acqua, o un motorino elettrico. Il disco deve compiere circa 800 giri al minuto, ed in queste condizioni viene evitato completamente il deposito di tallio metallico al catodo. La differenza di potenziale agli elettrodi deve essere di 3-4 Volts, con una densità N di corrente = 0,15-0,20 Ampères.

Dopo un'ora circa dall'inizio dell'elettrolisi, incomincia a deporsi all'anodo una sostanza bruna con riflessi bluastri che va acquistando successivamente un colore nero vellutato.

La disposizione molto semplice permette di impiegare una quantità anche rilevante di solfato di tallio, protraendo convenientemente l'elettrolisi, anche durante la notte. Il metodo migliore per riconoscere la fine dell'elettrolisi consiste nell'aggiungere un po' d'acqua nella capsula, in modo da aumentare il livello del liquido, al di sopra del deposito, e si continua per $^1/_2$ ora l'azione della corrente; se non si depositano traccie di ossido sulla superficie pulita della capsula, l'operazione si può considerare come terminata. Questo processo è molto sensibile, e permette di svelare traccie di tallio in soluzione anche quando l'ioduro potassico, che è pure un reattivo così sensibile per i sali tallosi, non dia alcuna opalescenza con 2 o 3 cc. del liquido. Si lava quindi il deposito con acqua per decantazione, poi con alcool e con etere.

(1) Journal prakt. chem. 91, pag. 1522.

(2) Bambigny, loc. cit.

Il deposito così ottenuto è aderente, compatto, di un bel colore nero splendente, e si può lavare ripetutamente senza pericolo alcuno di perdite, per distacco di parte dell'ossido deposto.

Senonchè quanto semplice ed elegante è la condotta dell'operazione fino ad ottenere il deposito elettrolitico dell'ossido, altrettanto difficile si presenta il trattamento ulteriore di quello, durante l'essiccamento e la pesata.

Già abbiamo detto che l'Heiberg aveva notato che durante l'essiccamento in istufa della capsula, si osservava dapprima una diminuzione di peso corrispondente alla perdita di traccie di acqua trattenuta meccanicamente, ed in seguito invece un aumento di peso che venne attribuito da alcuni all'azione di anidride solforosa, da altri all'azione della anidride carbonica proveniente dai prodotti della combustione del gas. Però anche la quantità d'ossido determinato al momento della minima pesata, forniva sempre numeri superiori alla quantità teorica. Oltre a ciò il Rabe in quattro Memorie pubblicate l'anno scorso e quest'anno (1) intorno agli ossidi di tallio, dimostra con numerose determinazioni che l'aumento di peso è dovuto all'assorbimento di anidride solforosa, che trasforma in parte il $Tl_2 O_3$ in solfato di tallio.

Infine tutti i trattati (Moissan, Abbegg, Dammer, Muspratt's ecc.) riferiscono uniformemente le osservazioni fatte già a questo proposito dal Crookes, Bötger (2) e Lamy e Wilm (3) e che cioè per ossidazione elettrolitica di soluzioni di solfato o di nitrato di tallio, parte del metallo si deposita all'anodo, secondo alcuni allo stato di $Tl_2 O_3$ anidro, secondo altri allo stato di $Tl_2 O_3$, $H_2 O$, che si può disidratare completamente alla temperatura di 110-115, ma che a questa disidratazione corrisponde una leggera riduzione in $Tl_2 O$, riduzione che verrebbe però compensata da un assorbimento di anidride carbonica (4). Ognuno vede però che è molto elastico ritenere che la perdita dovuta alla formazione di $Tl_2 O$ venga compensata esattamente dall'assorbimento di anidride carbonica senza notare poi che, come ha dimostrato il Rabe (5), la riduzione ad ossido talloso non ha luogo per riscaldamento (perchè il $Tl_2 O_3$ può volatilizzare indecomposto fino alla temperatura di 800°) ma solo quando si proceda alla soluzione dell'ossido tallico in un acido, ed allora è diversa la quantità di sale talloso che si forma, a seconda dell'acido impiegato per la soluzione.

Ammaestrati da tutto questo, noi cercammo di adottare una disposizione tale che ci potesse mettere al riparo da qualunque causa di errore.

A tal uopo riscaldammo dapprima fino a costanza di peso alla tempe-

(1) Otto Rabe, I Zeitsc. für anorg. Chem., 48, p. 427; II ibd., 50, p. 158; III ibd., 55, p. 130; IV ibd., 58, fasc. I, p. 23.

(2) Z. f. prakt, chem. 90,27.

(3) Ann. de phys. e chim. 5, IV T. V, p. 1.

(4) Lamy, loc. cit.

(5) Loc. cit.

ratura di 160° la capsula col deposito elettrolitico in una comune stufa ad aria, accuratamente chiusa, nell'interno della quale, sul piano inferiore, veniva conservato uno strato uniforme di calce sodata. In queste condizioni il peso del deposito, anzichè diminuire e poi aumentare col prolungare l'essiccamento, andava invece sempre diminuendo, fino a diventare costante dopo circa due ore di essiccamento, arrestandosi infine a dei risultati che pure essendo abbastanza concordanti fra loro, anche per quantità diverse di sostanza impiegata, conducevano però sempre ad un numero che era alquanto superiore a quello teoricamente calcolato per l'ossido $Tl_2 O_3$.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati delle prime determinazioni eseguite procedendo all'essiccamento del deposito elettrolitico, nelle condizioni indicate, fino a costanza di peso:

Tabella I.

	Peso di solfato di tallio	Peso corrispondente di $Tl_2 O_3$ teorico	Peso dell'ossido deposto	Differenza in più °/₀	Tallio metallico nel solfato impiegato	Tallio metallico determinato come ioduro nell'ossido deposto per elettrolisi
1	0,3202	0,2896	0,2940	1,55	0,2592	0,2582
2	0,3159	0,2858	0,2898	1,42	—	
3	0,3202	0,2896	0,2934	1,35	—	
4	0,3202	0,2896	0,2934	1,35	0,2592	0,2578
5	0,6013	0,5440	0,5504	1,17	0,4867	0,4853
6	0,3202	0,2896	0,2936	1,38	—	—

Il deposito veniva talvolta disciolto in acido solforoso, e sottoposto, dopo eliminazione dell'eccesso di anidride solforosa, alla determinazione del tallio allo stato di ioduro. La quantità di tallio trovata, corrispondeva, nei limiti degli errori di esperienza, alla quantità di solfato di tallio impiegato.

Inoltre sciogliendo il deposito elettrolitico in acido cloridrico, si osserva *sensibile sviluppo di cloro*, mentre nella soluzione cloridrica non esistono traccie sensibili di solfati con nitrato di bario, nè si è potuta constatare la presenza di anidride carbonica, come meglio vedremo in seguito.

Nel dubbio però che l'essiccamento in istufa, anche in presenza di calce sodata, potesse non preservare in modo completo il deposito elettrolitico dall'azione dei prodotti della combustione del gas, modificammo le condizioni di esperienza nel seguente modo: la capsula col deposito elettrolitico veniva introdotta subito dopo il lavaggio in una calotta sferica di ferro contenente al fondo calce sodata, e che si poteva chiudere ermeticamente con un coperchio a vite. Tre fori erano praticati opportunamente nel coperchio: l'uno serviva per dar passaggio ad un termometro, gli altri due per far attraversare una corrente d'aria perfettamente secca ed esente di anidride carbonica.

La calotta sferica veniva quindi riscaldata sopra un fornello mantenendo la temperatura per 2 ore a 160, 165° e facendo attraversare l'apparecchio dalla corrente d'aria, il cui tubo adduttore arrivava sino nell'interno della capsula. In queste condizioni era evitata in modo sicuro qualunque azione dei prodotti della combustione sul deposito elettrolitico.

Talvolta, dopo aver lasciato raffreddare l'apparecchio sempre in corrente di aria secca, si toglieva la capsula, si pesava; e poi, introducendola di nuovo nel recipiente di ferro, veniva riscaldata per qualche tempo fino alla temperatura di 210°. Il peso rimaneva sempre costante anche a questa temperatura.

Noi eravamo persuasi che in queste condizioni i risultati delle nostre determinazioni dovessero coincidere soddisfacentemente colla quantità teorica di Tl_2O_3; invece, anche in questo caso, essi riuscirono sempre superiori al valore teorico, ma, d'altra parte, molto concordanti fra di loro come risulta dalla seguente tabella:

TABELLA II.

	Solfato di tallio pesato	Tl_2O_3 corrispondente teoricamente	Ossido deposto elettroliticamente	Differenza in più %	Tallio metallico teorico	Tallio metallico determinato come ioduro nell'ossido deposto
1	0,3159	0,2858	0,2889	1,08	0,2557	0,2550
2	0,3156	0,2855	0,2888	1,12	0,2555	—
3	0,2524	0,2283	0,2307	1,08	0,2043	—
4	0,5054	0,4573	0,4628	1,20	0,4091	0,4082
5	0,2301	0,2082	0,2102	1,20	0,1864	—
6	0,3154	0,2853	0,2887	1,19	0,2553	—
7	0,2712	0,2453	0,2487	1,32	0,2195	0,2185
8	0,3768	0,3409	0,3452	1,25	0,3050	—

Possiamo ora discutere sulla causa di questo risultato superiore di una quantità costante al valore teorico ammesso per Tl_2O_3. Potrebbe darsi in primo luogo che questo eccesso fosse dovuto alla presenza di una certa quantità di acqua trattenuta chimicamente; ma lasciando a parte che il rapporto tra la quantità di ossido teorico ed il peso in eccesso, che dovrebbe rappresentare l'acqua presente, non corrisponde ad un rapporto molecolare semplice, non si può ammettere che questa differenza in più fra il valore trovato e quello teorico sia dovuta all'acqua, una volta che fu provato che il Tl_2O_3 si disidrata alla temperatura di 110-115° e dopo che parecchie volte noi sperimentammo che, mantenendo anche per due ore il deposito elettrolitico ad una temperatura superiore a 200°, esso non subiva alcuna sensibile diminuzione di peso. Sembra dunque che la presenza dell'acqua sia da escludere in modo assoluto. Allo scopo di verificare poi se eventualmente l'acido ossalico impiegato potesse avere influito per mezzo dei gas sviluppantisi in seguito alla sua decomposizione per azione della corrente,

ed in particolar modo coll'anidride carbonica, noi sottoponemmo alcuni depositi elettrolitici a ricerche qualitative per determinare l'eventuale presenza di questo gas: ed a tale scopo si poneva la capsula col deposito elettrolitico sotto una campana di vetro a bordo smerigliato, munita alla sua parte superiore di un tappo a tre fori. L'uno di questi dava adito al collo di un imbuto a rubinetto con acido cloridrico diluito, gli altri due servivano per ricevere un tubo di afflusso e di efflusso di una corrente di aria perfettamente esente di anidride carbonica; in derivazione veniva collocato un tubo di Peligot con acqua di calce ed un tubo a calce sodata che comunicava a sua volta con un aspiratore. Disposte così le cose, si apriva il rubinetto dell'imbuto e si lasciava cadere un po' di acido cloridrico nella capsula; si completava la soluzione del deposito inclinando opportunamente il sostegno, mentre si provocava una rapida aspirazione colla pompa attraverso al tubo di Peligot. In nessuna di queste prove, come del resto era prevedibile, fu possibile svelare la minima traccia di anidride carbonica. Ed infatti, se veramente l'eccesso in peso fosse dovuto alla presenza di CO_2, proveniente dall'acido ossalico, e fissata durante l'elettrolisi, la differenza dovrebbe variare col variare della quantità di ossido deposto, colla quantità di acido ossalico impiegato e colla durata dell'elettrolisi. Ora, variando comunque queste tre condizioni, non si ebbero mai oscillazioni sensibili nel peso di ossido deposto, e la tabella II ci dimostra chiaramente che la differenza in più si mantiene molto costante anche con quantità diverse di sostanza.

Infine la soluzione cloridrica non conteneva traccie di acido solforoso, nè solforico.

Riassumendo dunque, il deposito elettrolitico ottenuto da una soluzione di solfato talloso, in presenza di acido ossalico, essiccato a 170° in recipiente chiuso, non contiene acqua, non contiene anidride carbonica, non contiene acido ossalico. Non ci resta che concludere che esso è costituito di *ossido di tallio*. Ma di quale ossido si tratta? Se noi, fondandoci sul peso dei depositi elettrolitici, e riferendoci alla quantità di tallio impiegata allo stato di solfato di tallio, oppure a quella determinata direttamente nel deposito elettrolitico, calcoliamo il rapporto esistente fra il tallio e l'ossigeno in questo composto, si trova che: per 204 di Tl, peso atomico del Tl, si hanno le seguenti quantità di ossigeno:

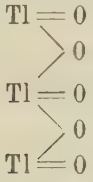
				Corrispondenti ai seguenti pesi molecolari:
1)	204	:	26,5	230,5
2)	204	:	26.6	230,6
3)	204	:	26,1	230,1
4)	204	:	26,6	230,6
5)	204	:	26,2	230,2
6)	204	:	26,7	230,7
7)	204	:	27,0	231,0
8)	204	:	26,9	230,9

Media 230,6 per 204 di Tl

mentre il peso molecolare dell'ossido Tl_2O_3 è uguale a 228 per 204 di tallio.

Ora, l'unico ossido di tallio che corrisponda a questo peso molecolare sarebbe un ossido della formula Tl_3O_5, il cui peso molecolare è = 230,7 per 204 di tallio. Esso potrebbe venire considerato come un miscuglio equimolecolare di due ossidi e precisamente dell'ossido Tl_2O_3 e dell'ossido TlO_2, ossido superiore del tallio questo, che, intraveduto da Carstanjen (1) e Piccini (2) e negato da Lepsius (3), renderebbe il tallio suscettibile di una forma superiore di ossidazione a quella massima Tl_2O_3 generalmente ammessa, e mediante la quale viene fissata giustamente la sua posizione nel III gruppo del sistema periodico.

La formula di costituzione di questo miscuglio equimolecolare dei due ossidi si potrebbe rappresentare nel seguente modo:



Ed una prova reale che esso contenga una quantità maggiore di ossigeno dell'ossido normale Tl_2O_3, si ha nel fatto che allorquando si scioglie il deposito elettrolitico anche in HCl diluito, si ha sviluppo di cloro, mentre che dalla soluzione cloridrica si deposita un sale giallo, cristallizzato in lamelle, che analizzato corrisponde al cloruro intermedio di tallio $Tl\,Cl_3 . 3\,Tl\,Cl$.

Per cui la decomposizione dell'ossido dovrebbe aver luogo presso a poco nel modo seguente:

$$8\,Tl_3O_5 = 3\,Tl_2O_3 + 9\,Tl_2O + 11\,O_2$$

Da tutti questi fatti noi siamo quindi condotti a ritenere probabile, nelle condizioni della nostra esperienza, la formazione di un ossido superiore di tallio corrispondente alla formula Tl_3O_5, e contenente l'88,48 % di tallio. Se noi moltiplichiamo infatti le varie quantità di ossido deposto elettroliticamente per il fattore 88.48, le determinazioni riportate nella tabella II dànno i seguenti risultari:

	Tallio impiegato	Tallio trovato	Differenza
1)	0,2557	0,2556	— 0,0001
2)	0,2555	0.2555	0,0000
3)	0,2043	0,2041	— 0,0002
4)	0,4091	0,4093	+ 0,0002
5)	0,1864	0,1860	— 0,0004
6)	0,2553	0,2554	+ 0,0001
7)	0,2195	0,2200	+ 0,0005
8)	0,3050	0,3052	+ 0,0002

(1) Gmelin Kraus, Handuch der Chemie.
(2) Gazz. chim. ital., vol. XVII, p. 450.
(3) Chem. Centr. Bl. 694, 1891.

L'esistenza di questo nuovo ossido di tallio non deve meravigliare quando si pensi che il tallio ha una grande tendenza a dare sali doppî della forma talloso-tallica, e quando si pensi quanto singolare sia il suo modo di comportarsi nelle varie reazioni, tanto che il Dumas ebbe a chiamarlo giustamente l'ornitorinco dei metalli: quindi, comunque venga collocato nel sistema periodico, non può mostrare relazioni semplici e nette come quelle che si constatano in altri elementi.

Dice il Piccini che quando si dava la preferenza, alla forma di combinazione più stabile e più caratteristica fosse o no quella limite, il tallio si collocava coi metalli alcalini, coi quali presenta anche grandi analogie di isomorfismo; ma il metallo libero è ben diverso dai metalli alcalini, e d'altra parte il tallio per essere rappresentato in tutti i suoi aspetti ha bisogno di essere messo in relazione non con uno o con pochi elementi, ma con molti, come appunto concede, anzi esige il sistema periodico. Infatti la proporzione Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si, ci dimostra che il posto assegnato al tallio, è in relazione coi suoi caratteri; per cui il tallio deve essere veramente collocato nel III gruppo.

D'altra parte anche se il tallio è capace di dare in speciali condizioni l'ossido superiore TlO_2, non è questa una ragione sufficiente perchè esso debba essere spostato direttamente al IV gruppo insieme col Pb, col quale ha pure grandi analogie; perchè è noto che non è sempre la forma superiore di ossidazione che stabilisce il limite di combinazione; perchè tutti gli ossidi superiori agli ordinarî limiti hanno proprietà e funzioni peculiari, sicchè è facile conoscerli e distinguerli con poche reazioni da quelli del tipo dell'acqua, e perciò devono anche essere considerati diversamente dal punto di vista della sistematica.

Inoltre l'esistenza di un ossido TlO_2 instabile, data la posizione del tallio nel sistema periodico fra il mercurio ed il piombo, si ricollega strettamente con un fatto scoperto di recente dal sig. Antropoff [1] e confermato dal Pellini [2], dell'esistenza del perossido di mercurio HgO_2, che fu potuto isolare ed analizzare.

Non è quindi improbabile che, in condizioni peculiari, l'ossido di tallio normale Tl_2O_3 possa in parte trasformarsi nell'ossido superiore TlO_2, e che dalla combinazione equimolecolare dei due ossidi $Tl_2O_3 . TlO_2$ risulti il nuovo ossido Tl_3O_5: sullo studio del quale ci riserviamo di ritornare tra breve.

(1) Zeitscr. für Elektrochemie 12, 585 (1906).
(2) Gazz. chim. ital., anno 38, 1908, pag. 71.

Chimica. — *Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici.* Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner (1).

Data la incertezza che regna tuttora sulla interpretazione della maggior parte dei cosidetti fenomeni catalitici e la controversia che ancor oggi si agita sulla essenza di tali reazioni, tra le due teorie, quella fisica, che li fa dipendere da una specie di radiazione emessa dal catalizzatore, e quella chimica, che ammette la formazione di prodotti intermedi a durata effimera, ho creduto interessante di iniziare una serie di ricerche per tentar di assodare: se sia assolutamente necessario il contatto immediato della sostanza da catalizzare col catalizzatore, o se l'azione di questo possa manifestarsi anche a distanza.

Le ricerche da me iniziate su questo argomento si possono dividere in due serie: dapprima ho sperimentato l'azione di un catalizzatore inorganico (nero di platino) sulla miscela tonante idrogeno-ossigeno a traverso una parete che tenesse separato il metallo dal miscuglio gasoso. La parete era costituita in un caso da membrane di materiale organico (gelatina, collodio), che veniva stesa in doppio strato su uno strato di nero di platino sorretto da un adatto supporto, nell'altro da una lastrina di vetro di minimo spessore, quale la si può ottenere soffiando il vetro rammollito alla fiamma, fino a lacerazione (nel qual caso si ottengono pellicole iridescenti, il cui spessore è dell'ordine delle lunghezze d'onda luminosa). La prova fu fatta in eudiometro, contenente il gas tonante, prodotto elettrolisando una soluzione acida diluita.

Risultato:

a) a traverso la membrana di gelatina, o di collodio, si manifesta l'azione del catalizzatore e la combinazione si compie lentamente, ma in modo perfettamente misurabile (questo metodo sperimentale si presta per lo studio diretto della cinetica della reazione);

b) a traverso la laminetta di vetro non si manifesta nessuna azione sensibile.

Le membrane di vetro, anche sottilissime, sono dunque impermeabili all'attività catalitica del platino suddiviso; sono permeabili invece le membrane organiche adoperate; ma dal modo come decorre la reazione in quel caso, appare verosimile che la combinazione sia preceduta e subordinata al fenomeno di diffusione del gas a traverso la pellicola, il che determinerebbe il contatto diretto tra metallo e miscela gasosa.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

Questa ipotesi è altresì appoggiata dal fatto che la diminuzione del volume gasoso nell'unità di tempo, anche se varia la pressione, la quantità catalizzata è, cioè, proporzionale alla concentrazione del gas; questa catalisi adunque pare si sottragga alla legge di azione di massa, che in realtà passa in seconda linea, per obbedire alla legge di Henry che riguarda gli assorbimenti dei gas da parte di fasi omogenee (in questo caso il platino), come è stato sostenuto da Bodenstein e da Ernst, (1), che sperimentarono la stessa catalisi con lamine di platino e con soluzione colloidale dello stesso metallo. Ad illustrare questo fatto riporto qui le cifre che rappresentano l'assorbimento e scomparsa del gas nel tubo eudiometrico misurate in centimetri, incominciando a contare a tubo pieno (pressione normale 76 cm.) per poter giudicare più comodamente l'andamento della reazione, di centimetro in centimetro, man mano che la colonna di mercurio sale diminuendo così la pressione del gas:

cm. 76	secondi 0	cm. 62	secondi 11,5
75	12	61	11,5
74	12	60	12,5
73	11,5	59	11,5
72	12,5	58	12
71	11,5	57	11,5
70	12	56	11,5
69	12	55	12,5
68	11,5	54	11,5
67	11,5	53	12,5
66	11,5	52	12
65	11	51	11,5
64	12	50	11,5
63	11	49	11,5

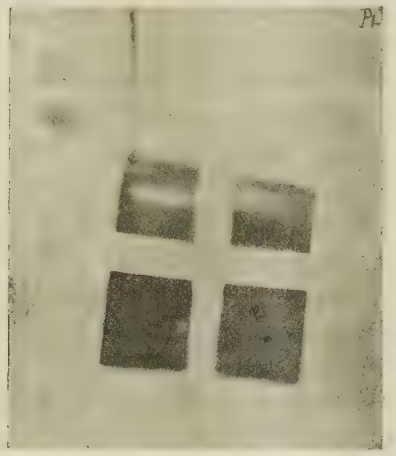
l'intervallo è sufficiente per giudicare l'andamento della reazione.

In una seconda serie di esperienze, cercai di eliminare ogni diaframma, per stabilire se, ed in quali casi un catalizzatore ed un sistema in condizioni di metastabilità, separati spazialmente tra loro, possano manifestare qualche reazione. Mi valsi ancora del platino come catalizzatore, e come miscela reagente scelsi il delicatissimo sistema fotografico del bromuro d'argento in sospensione di gelatina (pellicole fotografiche). All'uopo sovrapposi alla gelatina sensibile delle lamine di platino elettroliticamente platinate, impedendone il contatto diretto mediante strisce di carta o cartoncino foggiate a croce, che permettevano così di realizzare una distanza di circa $^1/_2$ a 1 mm. tra pellicola e metallo. Le prove furono ripetute su lastre foto-

(1) Zft. f. phys. Chem., 37.

grafiche ordinarie rapidissime, di varie provenienze e su lastre ortocromatiche intatte, o previamente velate.

È noto come le azioni di varie sostanze, ed anche dei metalli, sulle lastre fotografiche a contatto diretto ed a piccole distanze sono state ripetutamente studiate, rilevandone come in molti casi si ottengono effetti simili a quelli dati dalla luce ed in qualche caso contrari (effetto di Russel, raggi Moser, ecc.); tuttavia sulla natura di questi fenomeni vertono ancora discussioni e si dichiarano opinioni diverse. Per il platino fu negata qualunque azione e solo di recente Piltschikoff (1) gli attribuì una leggera azione positiva, come la maggior parte dei metalli. Dalle mie ricerche risulta invece che tanto il platino in lamina, quanto il nero di platino, alla distanza di



circa 1 mm. manifestano in prevalenza un azione *negativa* (posa da 5 a 12 giorni), tolgono cioè le velature, prodotte sulle pellicole sensibili, dalla luce; questa azione però è affatto diversa da quella della luce e da quella degli altri metalli che dànno l'effetto Russel, anche per il fatto che si esplica solo, *alla superficie* della pellicola fotografica e la penetra solo molto lentamente (2).

Con altre serie di esperienze ho potuto accertarmi che l'effetto negativo del platino, il quale si manifesta bene nell'aria umida, viene diminuito di molto nel vuoto dei raggi catodici e viene tolto completamente anche nell'aria se vi sia presente dell'anidride fosforica.

Una prova comparativa con altri metalli ha messo in evidenza il fatto che alcuni tra essi e specialmente gli analoghi del platino esplicano una si-

(1) Ref. C. Bl., 1906, I.

(2) Riproduciamo una delle prove ottenute, in essa però l'effetto è opposto, perchè stampata su carta dal negativo: nella pellicola sono invece trasparenti le parti riprodotte in nero nella incisione.

mile azione, mentre manca per essi, o resta soffocato l'effetto positivo, che è proprio degli altri. Alcune mie esperienze dànno la serie seguente, i cui primi termini dànno effetto positivo (+) che va diminuendo nei successivi fino al 5°, al di là del quale incomincia l'effetto negativo (—) che ha il suo massimo nel platino:

(+) Cd, Zn, Al, Pb, Fe, ... Cu, Sn, Ag, Pd, Ir, Ni, Au, Pt (—).

Ora, se noi rappresentiamo l'equilibrio tra i sistemi fotochimici di questa reazione con lo schema recentemente proposto (1):

$$3\,AgBr \underset{\text{all'oscuro}}{\overset{\text{per az. della luce}}{\rightleftharpoons}} Ag_2Br + AgBr_2$$

possiamo considerare la azione del platino a distanza, come un'azione acceleratrice della reazione inversa di quella fotografica; in ogni modo una *azione catalitica che si compie a distanza*, sia essa considerata come diretta, vale a dire, proveniente da vibrazioni o emanazioni speciali del metallo, sia come indiretta, proveniente cioè da una azione intermediaria di altre sostanze prodotte, o (attratte?) dalla presenza del platino; ipotesi questa che si presenta come più verosimile, dato che l'azione manca con lo scomparire dell'umidità e dato che essa si esplica intensa solo alla superficie della pellicola sensibile, e si mostra inoltre più intensa, benchè più diffusa, se tra il metallo e lo strato sensibile intercede uno spazio, il quale permette all'aria di circolare; in caso contrario, vale a dire quando la distanza è troppo piccola, l'azione si manifesta solo intorno ai bordi del metallo. La differenza tra l'effetto prodotto dalla lamina di platino e dal nero di platino, non è molto grande, di solito però è più intensa quella del secondo.

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (2). Nota di Alberto Chilesotti, presentata dal Socio S. Cannizzaro,

V. — Nitriti basici di piombo (3).

1. *Azione dell'idrato di piombo sul nitrito di piombo e potassico.* — Per le ricerche che si volevano eseguire onde stabilire quali tra i nitriti basici di piombo sono composti definiti, era interessante avere il sale basico nel quale il rapporto $Pb : NO_2'$ fosse il più basso tra quanti erano stati osservati.

Questo sale era il $Pb(NO_2)_2 . Pb(OH)_2$ già preparato da Bromeis (4) in cristalli gialli, bollendo per poco tempo col piombo la soluzione del sale

(1) v. Homolka, Jahrb. f. Photographie etc. Eder, 1907.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(3) Vedi questi Rendiconti [5] *17*, 1° sem., p. 825 e ibid., 2° sem., p. 173.

(4) Ann. Chem. Pharm. *72*, p. 38.

$4PbO . N_2O_3 . N_2O_5 . 2H_2O$. Dalla soluzione, insieme al sale giallo, s'era però depositato anche il sale $PbN_2O_6 . PbN_2O_4 . 5PbO . 3H_2O$, nè il $PbN_2O_4 . Pb(OH)_2$ era più stato riottenuto da alcuno degli sperimentatori, che avevano studiato l'azione del piombo sul suo nitrato.

Essendo le condizioni di formazione di questo sale poco ben definite, ed essendo noto che per azione del piombo sul nitrato di piombo, quando non si faccia reagire un eccesso tanto forte di piombo che il nitrito basico formato corrisponda al rapporto $Pb : NO_2' = 2 : 1$, si deposita facilmente qualche nitrato-nitrito, che sarebbe stato difficile separare, si tentò di preparare questo ed eventualmente altri nitriti basici per azione dell'ossido idrato di piombo sul nitrito dello stesso metallo.

Ma poichè la preparazione del nitrito neutro è assai incomoda, ed il sale facilmente scomponibile, con formazione di nitrato, si preferì usare come materia prima il nitrito doppio di piombo e potassico. I risultati della esperienza descritta nel precedente capitolo avevano già insegnato il modo di ottenere anche in forti quantità il sale doppio $2Pb(NO_2)_2 . 3KNO_2 + H_2O$, che si separa facilmente dalla soluzione calda non eccessivamente concentrata di 2 mol. di acetato di piombo e 7 mol. di nitrito potassico. Altre porzioni del sale doppio si ottenevano per ulteriore concentrazione delle acque madri. Ed il composto veniva purificato per ricristallizzazione dall'acqua.

La soluzione 30 % circa di questo sale veniva scaldata fin verso l'ebollizione e continuando ad agitarla energicamente vi si aggiungeva a piccole porzioni l'idrato di piombo di fresco precipitato e ben lavato, sospeso in poca acqua.

L'idrato in principio si scioglie rapidamente nella soluzione calda, ma poi la dissoluzione si fa più lenta, finchè al fondo del recipiente comincia a formarsi un precipitato pesante. È bene allora cessare di aggiungere l'idrato di piombo e si deve filtrare rapidamente alla pompa la soluzione bollente.

Per raffreddamento si separano delle squamette cristalline di splendore madreperlaceo e giallognole che, raccolte sul filtro, venivano lavate con poca acqua e seccate tra carta o sopra una mattonella porosa. Dalle acque madri, trattate nuovamente con idrato di piombo si separano nuove porzioni del sale basico, ma non è possibile così trasformare tutto il nitrito doppio nel sale basico; è conveniente dopo un certo numero di trattamenti, ricristallizzare dalla soluzione il nitrito doppio ancora inalterato, per separarlo dall'eccesso di KNO_2. Il sale doppio così ricuperato può essere usato per una successiva preparazione. L'analisi del sale a squamette cristalline, ottenuto a questo modo, ha dato i seguenti risultati; i numeri d'ordine dei campioni analizzati si rifesiscono a frazioni ottenute separatamente da diverse preparazioni:

Sale N.	gr. di sost. hanno dato gr. PbO_2		% Pb	gr. di sost. contengono gr. NO_2		% NO_2	Pb:NO_2=
1	0,3530	0,3022	74,17	0,5012	0,0482	16,80	1:1,021
	0,2855	0,2441	74,05				
2	0,3422	0,2965	75,04	0,6007	0,0839	13,97	1:0,83
				0,2132	0,0294	13,78	
3	0,3404	0,2940	74,87	0,3482	0,0603	17,33	1:1,020
				0,4454	0,0776	17,43	1:1,026
4	0,4796	0,4128	74,54	0,3272	0,0550	16,80	1:1,013
5	0,3495	0,3014	74,69	0,4450	0,0749	16,83	1:1,011
				0,4156	0,0697	16,78	
Calcolato per le formole:							
$Pb(OH)_2\,Pb(NO_2)_2$			76,65	. . . . .	. . . . .	17,06	—
$Pb(OH)_2\,.\,Pb(NO_2)_2\,H_2O$			74,17	. . . . .	. . . . .	16,51	—
$2[Pb(OH)_2\,.\,Pb(NO_2)_2]\,H_2O$ . . .			75,39	. . . . .	. . . . .	16,77	—

Tutti questi dati, ad eccezione di quelli relativi al sale N. 2, mostrano anzi tutto che nella reazione studiata si forma un sale basico nel quale il rapporto $Pb : NO_2' = 1 : 1$.

Le percentuali trovate si avvicinano a quelle calcolate per il sale $Pb(OH)_2\,.\,Pb(NO_2)_2$ con 1 o $^1/_2$ mol. di H_2O di cristallizzazione, ma oscillano entro limiti un po' forti e non si accordano esattamente con alcuna delle formole citate.

Inoltre si osserva, che, escluso il sale 2, il rapporto $Pb : NO_2'$ dà costantemente indizio di un eccesso di NO_2'. È quindi probabile che insieme al sale basico precipiti un po' di KNO_2 o di nitrito doppio, che non viene eliminato completamente lavando il prodotto. Infatti questo ha luogo in proporzioni molto più notevoli quando si tratta con $Pb(OH)_2$ una soluzione troppo concentrata di sale doppio. In diversi casi si osservò che il sale basico da prima formato si trasforma a contatto delle acque madri in cristallini, gialli arancio uniti in grani. Uno di questi sali fu analizzato e conteneva 63,57 % Pb 23,99 % NO_2' e 3,65 % di K, ciò che corrisponde approssimativamente ai rapporti $6PbO : 3N_2O_3 : 2KNO_2$. In un altro campione ottenuto in modo analogo e contenente solo tracce di potassio si trovò 74,61 % Pb e 21,31 % NO_2', da cui si calcola approssimativamente il rapporto $2Pb : 3NO_2'$. Anche l'aspetto dei diversi sali basici analizzati variava: le squamette, generalmente gialle pallide, mostravano talora una colorazione gialla più intensa, oppure si ottennero cristalli appuntiti giallo-chiari (N. 6). Oltre l'eccesso di NO_2' contenuto nei sali studiati sembra varii anche la percentuale d'acqua.

Per ottenere un sale a composizione definita e costante si provò a ricristallizzare il sale basico, preparato nel modo già indicato. Per evitare meglio

che fosse possibile la scomposizione idrolitica, si usava per la ricristallizzazione la soluzione gialla già satura a caldo del sale stesso, lasciata raffreddare e filtrata dalla parte indisciolta. A questa soluzione, scaldata verso l'ebollizione ed agitata continuamente, si aggiungeva il sale basico a piccole porzioni, fin che se ne scioglieva. La soluzione satura così ottenuta veniva filtrata rapidamente dal residuo, e si faceva cristallizzare il sale per raffreddamento.

Il precipitato, costituito di sottili squamette giallognole veniva raccolto sul filtro, deacquificato alla pompa, lavato con poca acqua fredda e seccato tra carta. Riporto quì le analisi di diversi campioni:

Sale N.	gr di sostanza hanno dato gr.		% PbO	gr. di sost. hanno dato gr. NO'_2		% NO'_2	Pb : NO'_2 =
1	0,4192	0,3622 PbO_2	74,83	0,7044	0,1151	16,34	1:0,981
2	0,6216	0,4984 PbO	74,42	0,5199	0,0843	16,21	1:0,979
3	0,6688	0,5362 PbO	74,42	0,5203	0,08556	16,44	1:0,993

Dai rapporti $Pb : NO'_2$ si vede che nella ricristallizzazione è difficile evitare completamente la idrolisi, e che quindi il sale $Pb(OH)_2 . Pb(NO_2)_2 . H_2O$ cristallizza con quantità più o meno forti di un sale più basico. E che si formi un sale più basico nella ricristallizzazione risulta non solo dal fatto che nelle acque madri il rapporto $Pb : NO'_2 < 1$, ma anche perchè nella ricristallizzazione si forma sempre un residuo poco solubile, costituito da una polvere nocciola chiaro in cui il rapporto $Pb : NO'_2$ è vicino e a 3:2. Un campione diede per es. all'analisi 82,76 % di Pb e 11,26 % NO'_2, $Pb : NO'_2 =$ $= 1 : 0,61$. Adoperando una soluzione che contenga una buona quantità di nitrito neutro ed evitando di scaldare troppo si può però limitare l'idrolisi in modo da ottenere il composto $Pb(OH)_2 . Pb(NO_2)_2 . H_2O$ quasi puro, come mostra l'analisi del sale 3.

Devesi inoltre osservare che lasciando raffreddare lentamente la soluzione ottenuta scaldando a b. m. 20 gr. del sale basico con 125 cm^3 delle acque madri, ottenute trattando ripetutamente il sale basico primitivo, si separarono invece delle solite squamette, dei cristalli aghiformi di colore arancio, di cui riporto l'analisi:

gr. 0,2988 di questo sale hanno dato gr. 0,2469 di PbO 76,70 % Pb
gr. 0,4927 contenevano gr. 0,09204 NO'_2 ossia 18,68 % NO'_2

A queste percentuali corrisponde il rapporto $Pb : NO'_2 = 1 : 1,095$.

Anche in un altro caso simile il sale ricristallizzato era di colore giallo molto più intenso che d'ordinario, e conteneva 76,26 % di Pb e 17,12 % NO'_2 ciò che corrisponde al rapporto $Pb : NO'_2 = 1 : 1,009$. La composizione di

questi prodotti si avvicina alla formola $Pb(OH)_2 . Pb(NO_2)_2$ o $2PbO . N_2O_3 . H_2O$ (76,65 % Pb - 17,06 % NO_2') già attribuita da Bromeis al sale giallo più sopra ricordato. Si può quindi concludere che esiste il sale basico contenente 2PbO per $1N_2O_3$ e che col metodo di preparazione da noi indicato si forma di preferenza l'idrato $Pb(NO_2)_2 Pb(OH)_2 . H_2O$; che però in certe condizioni si ottiene lo stesso sale con una molecola di acqua di meno $Pb(NO_2)_2 . Pb(OH)_2$ e che probabilmente la presenza di questo sale in quantità variabili contribuisce, insieme alla causa più sopra ricordata, a rendere incostante la composizione del primo idrato. Va notato inoltre che anche il sale preparato da Bromeis non aveva la composizione esattamente corrispondente alla formola attribuitagli, poichè secondo la sua analisi conteneva 82,46 % PbO = 76,56 % Pb, 8,93 % O_3 e 4,91 % N_2 (corrispondente a 16,10 % NO_2), mentre la formola ne richiederebbe 17,06. Il rapporto Pb : N era quindi eguale e 1 : 0,9454, ossia ache in questo caso il sale conteneva un eccesso di PbO. Ad ogni modo, ad onta della difficoltà di ottenere dei prodotti puri, sembra che la possibilità di arrivare allo stesso composto per vie così diverse, e la proprietà che questo sale basico possiede di venire ricristallizzato ripetutamente, conservando la medesima composizione, siano indizi sufficienti per ritenere che esistono effettivamente le combinazioni chimiche definite $Pb(OH)_2 . Pb(NO_2)_2$ e $Pb(OH)_2 . Pb(NO_2)_2 . H_2O$ o $2PbO . N_2O_3$ con 1 e 2 mol. di H_2O.

Come fu detto precedentemente, quando si tratta con l'idrato di piombo la soluzione del nitrito doppio si forma un residuo poco solubile di colore leggermente giallognolo o nocciola, le cui proporzioni diventano più forti, se si fa agire un eccesso di idrato di piombo. Quest'ultimo non va in soluzione, ma a spese del nitrito disciolto si trasforma più o meno completamente in un nitrito più basico del precedente. L'analisi d'uno di questi residui ha dato i seguenti risultati: 80,76 % Pb e 13,25 % NO_2', percentuali corrispondenti al rapporto $Pb : NO_2' = 1 : 0,737$. In altri casi si osservò anche una più forte basicità; ma non sembra questo un modo adatto a preparare dei composti basici puri, per la difficoltà di separare i diversi sali basici che possono formarsi dall'eccesso di idrato di piombo eventualmente presente.

2. *Azione del piombo sulla soluzione di nitrato di piombo.* — Queste esperienze non furono eseguite allo scopo di fare un nuovo studio sistematico sull'azione del piombo metallico sul nitrito; le numerosissime ricerche dei precedenti sperimentatori (Berzelius, Chevreul, Peligot, Bromeis, v. Lorenz Peters) mostravano abbastanza chiaramente come uno studio di questo genere sarebbe stato poco promettente. Si è soltanto cercato di riottenere qualcheduno dei nitriti basici già preparati a questo modo da altri, per servirsene nelle ulteriori esperienze. Qui sono riferite solo alcune orrervazioni che sembrano non prive di interesse. Si volle anzitutto preparare il nitrito basico

$4PbO.N_2O_3.H_2O$, che si forma facendo bollire lungamente la soluzione diluita di nitrato di piombo con un eccesso di piombo metallico e che sarebbe il prodotto limite della riduzione del nitrato col piombo metallico. Era stato ottenuto probabilmente da Berzelius (1), in forma impura, e la sua esistenza pareva accertata dalle esperienze di Chevreul (2), Peligot (3), Bromeis (4) e v. Lorenz (5), mentre il Peters (6) nel suo studio sistematico non riuscì a riottenerlo ed osservò che in luogo di esso si formava il sale $3Pb(N_2O_4).Pb(OH)_2.6PbO$ o $3PbN_2O_4.3Pb(OH)_2.4PbO$.

Era quindi interessante vedere se si poteva preparare il $4PbO.N_2O_8\ H_2O$. Ricordiamo anzitutto che un sale di composizione assai vicina a quella della ultima formola ci venne fornito dalla casa Erba di Milano. Esso conteneva 83,63 % Pb e 9,15 % NO_2 e 2,84 % di azoto totale, ossia $Pb:NO_2 = 1:0,492$ $Pb:N = 1:0,4998$. Anche a noi riuscì facile preparare il sale desiderato, di cui furono analizzati i campioni A, B e C, ottenuti da tre diverse operazioni e però della stessa composizione e dell'aspetto già descritto dai precedenti sperimentatori. La preparazione del sale A si fece aggiungendo il piombo metallico finamente diviso (ottenuto per elettrolisi di una soluzione dell'acetato con elettrodi di piombo) alla soluzione bollente di 25 gr. di $Pb(NO_3)_2$ in 1500 cm^3 di acqua. Questa soluzione era contenuta in un pallone rotondo chiuso da un tappo con rifrigerante a ricadere. La spugna di piombo, depositata elettroliticamente reagisce rapidamente col nitrato. Se ne aggiunsero prima 25 gr. e dopo 2 ore ancora 6 gr. L'ebollizione durò 3 ore e la soluzione leggermente gialla fu filtrata bollente dal residuo costituitodi Pb e di una sostanza biancastra. Si separò da prima una polvere bianca e, durante la notte, cristallini aghiformi di splendore setaceo e di colore salmone pallido (Sale A), che furono separati dalla polvere bianca più leggera, scuotendo con acqua e decantando la sospensione. Anche il sale B fu ottenuto nello stesso modo, soltanto l'ebollizione durò 8 ore e si aggiunsero 25 gr., poi 6 gr. e finalmente ancora 5 gr. di piombo.

La soluzione leggermente giallastra e torbida fu filtrata, e lasciò depositare per raffreddamento il sale B (30 gr.) in cristallini aghiformi color salmone chiaro, riuniti in fiocchi aderenti alle pareti, che furono separati dai pochi cristallini gialli, splendenti che s'erano formati insieme.

Le acque madri del sale B contenevano in 25 cm^3 gr. 0,260 di NO_2' gr. 0,0115 di azoto totale e gr. 0,1625 di PbO (0,1508) Pb ossia $Pb:NO_2' =$ $= 1:0,775$ e Pb: N totale $= 1:0,924$. La soluzione conteneva quindi an-

(1) G. Ann. 40-194 e 200, *46*, 156.
(2) Ann. Chim. *83* p. 72, 1812.
(3) Ann. de Chim., et phys. [3] *2*, p. 87 (1841).
(4) Ann. Pharm. *72*, 38. Jahresber. 1849, 280.
(5) Wien. Akad. Ber. (2 Abth.) *84*, 1133.
(6) Zeitschr. f. Anorg. Ch. Bd. 11, pag. 116 (1896).

cora NO_3' ad onta che il piombo, apparentemente non reagisse più. Nella preparazione del sale C si fece bollire una soluzione di 30 gr. di $Pd(NO_3)_2$ da prima per circa 3 ore e $^1/_2$ con circa 40 gr. di piombo aggiunti a più riprese e poichè il sale rosa s'era depositato con una quantità piuttosto forte di cristalli giallo-oro, si fece bollire nuovamente con un eccesso di piombo per 7 ore, ed il sale C si depositò in aghi sottili color rosa salmone. I sali così ottenuti vennero lavati con acqua ed asciugati tra carta. Le analisi diedero i seguenti risultati:

Sale A. gr. 0,6038 conteng. gr. 0,0566 NO'_2 9,38 % NO'_2
» 0,4567 diedero » 0,4131 PbO 90,45 % PbO . 83,96 % Pb Pb : NO'_2 = 1:0,502
» 0,7502 » » 0,0264 NH_3 2,899 % N totale
» 1,2335 » » 0,0429 NH_3 2,86 % » = 9,38 % NO'_2 Pb : N = 1:0,502

Sale B. gr. 0,6424 conteng. gr. 0,0610 NO'_2 9,50 % NO'_2
» 0,4643 diedero » 0,4201 PbO 90,48 % PbO . 83,98 % Pb Pb : NO'_2 = 1:0,508
» 1,6720 » » 0,0588 NH_3 2,89 % N totale = 9,49 % NO'_2 Pb : N = 1:0,508

Sale C gr. 0,05550 conteng. gr. 0,5916 PbO 90,32 % PbO . 83,84 % Pb
» 0,5848 » » 0,0550 NO'_2 9,41 % NO'_2 Pb : NO'_2 = 1:0,504
» 1,4767 dedero » 0,0520 NH_3 2,898 % N = 9,50 NO'_2 Pb : N = 1:0,509

Calcolato per $Pb(NO_2)_2 . 3PbO . H_2O$ 83,96 % Pb 9,34 % NO'_2 2,85 % N

Resta dunque accertata l'esistenza del composto $4PbO . N_2O_3 . H_2O$ già preparato da Chevreul e, ad eccezione del Peters, da quanti dopo di lui studiarono l'azione del piombo sulle soluzioni del nitrato È anche logico ammettere che questa sostanza, che cristallizza così bene e che ottenuta in circostanze così diverse, quali furono sperimentate dai diversi autori, presenta sempre la stessa composizione sia, una combinazione definita.

L'analisi, già riportata, delle acque madri del sale B, come pure l'osservazione che insieme al sale $4PbO . N_2O_3 . H_2O$ precipitavano dei cristalli giallo-oro di un sale meno basico, mostravano che le soluzioni da cui si deposita questo sale basico, quantunque trattate con forte eccesso di piombo contengono ancora NO_3' non ridotto e più NO_2' di quanto corrisponde alla formola del nitrito analizzato. Di qui la necessità di usare una soluzione molto diluita di $Pb(NO_3)_2$ onde evitare che insieme al sale $4PbO . N_2O_3 . H_2O$ si separino altri nitriti meno basici, o nitrati-nitriti più solubili di questo; quali possono prendere origine dai componenti della soluzione in equilibrio col piombo metallico.

I cristallini giallo-arancio pesanti formatisi insieme al $4PbO . N_2O_3 . H_2O$ si ottennero in più forti proporzioni in una prova eseguita per preparare il sale $3PbO . N_2O_3$ secondo v. Lorenz (azione di 2Pb sopra 1 mol. $Pb(NO_3)_2$ in soluzione diluita). Dalla soluzione si separarono per raffeddamento insieme al sale giallo-arancio dei cristallini bianchi-giallastri, che difficilmente si potevano separare dal miscuglio.

L'analisi mostrò che il sale bianco era un composto basico contenente nitrato e nitrito in proporzioni variabili, a seconda della preparazione. I cristalli giallo-arancio sembravano costituiti di un composto puro, non si riuscì però ad eliminare completamente la sostanza bianca. Si analizzarono due sali ottenuti separatamente:

I gr. 0,7118 diedero gr. 0,6384 PbO 83,25 % Pb 89,69 % PbO
» 0,5420 » » 0,0668 NO_2' 12,33 NO_2' 10,18 %. N_2O_3 Pb : NO_2' = 1 : 0,666 =
» 0,9733 » » 0,8730 PbO 83,25 % Pb 99,87 = 3 : 1,998

II gr. 0,8686 diedero gr. 0,1089 NO_2' 12,65 % NO_2' 10,45 % NO_3' Pb : NO_2' = 3 : 2,04
» 0,6107 » » 0,5470 PbO 83,14 % Pb 89,57 % PbO
100,02

Calcolato per $3PbO.N_2O_3$ 83,34 % Pb 12,36 % NO'_2

Il sale I si separò dalla soluzione di 25 gr. di $Pb(NO_3)_2$ in 1500 cm^3 di H_2O bollita per 5 ore con 31 gr. di Pb. Il sale II si ottenne pure in modo analogo, ma usando una quantità un po' più forte di piombo. Pare dunque che in queste condizioni si formi il composto definito $3PbO.N_2O_3$ preparato già da Bromeis in aghi sottili rosso mattone o verdi, forse identico al sale cui Lorenz attribuì la formola $11PbN_2O_4.Pb(OH)_2.20PbO$, e poscia preparato anche dal Peters nella forma verde. L'aspetto però poco omogeneo della sostanza da me analizzata non permette di concludere con certezza si trattasse di un composto definito.

Chimica. — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico* [1]. Nota di G. Bruni e A. Aita, presentata dal Socio G. Ciamician.

Mi propongo di esporre in una serie di Note i risultati di ricerche esperimentali abbastanza estese che ho intraprese da circa un anno insieme col dott. C. Sandonnini e con i laureandi in chimica A. Aita e G. Nadalini. Nelle prime Note verrò esponendo puramente i metodi seguìti ed i dati sperimentali, riservandomi di discutere in una Nota riassuntiva l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti e le conseguenze di natura generale che se ne possono trarre.

In una prima serie di lavori si determinò la variazione della conduttività elettrica di numerosi acidi durante la neutralizzazione con idrato sodico o potassico. Questo metodo fu già usato da varî autori e principalmente da D. Berthelot [2], da Miolati e Mascetti [3], e da Küster e Grüters [4].

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.
(2) Ann. de chimie et phys. (6), *24*, 19 (1891).
(3) Gazz. chim. ital. *31*, 1, 93 (1901).
(4) Zeitschr. f. anorg. Chemie, *35*, 454 (1903); *42*, 225 (1904).

Soprattutto Miolati riconobbe ed espose chiaramente l importanza che tale metodo può avere per lo studio della natura dei varî acidi e principalmente per determinare la loro basicità; e nel lavoro su citato ed in alcuni altri lo applicò con fortuna alla risoluzione di alcuni casi speciali.

Küster e Grüters invece pensarono di applicare questo metodo alla determinazione del punto di neutralizzazione di varî acidi. Nel modo di procedere di questi diversi autori si nota però una differenza sostanziale su cui importa d'insistere. Infatti, Küster e Grüters, come già Berthelot, si limitano a misurare la conduttività della soluzione acida dopo l'aggiunta di un certo volume di una corrispondente soluzione basica; è chiaro che così facendo si viene man mano diluendo la soluzione, e che la concentrazione raggiunge un minimo appunto alla neutralizzazione completa, per tornare ad aumentare appena si aggiunga un eccesso di base. Per lo scopo speciale che K. e G. si proponevano, questa circostanza è vantaggiosa; quando invece si voglia studiare l'andamento della conduttività durante la salificazione, è più opportuno operare su soluzioni veramente corrispondenti, e che cioè contengano nello stesso volume quantità uguali di molecole di acido, libere o salificate. A tale scopo Miolati, dopo aver preso ogni volta un ugual volume di soluzione acida ed averla neutralizzata parzialmente o totalmente, portava sempre il liquido ad un volume uguale.

Si vengono così a determinare le conduttività di soluzioni contenenti miscele di acidi e dei loro sali alcalini in tutti i rapporti, ma contenenti tutte un ugual numero di molecole. Anche qui però il numero di molecole aumenta appena si aggiunga un eccesso di base. Diciamo subito che noi abbiamo seguìto sempre questo ultimo procedimento.

In tutte le ricerche degli autori precedenti fu eseguita una sola serie di determinazioni per ogni acido ad una sola concentrazione; in generale tutte le misure erano compiute su soluzioni diluite. Veniva così ad esser trascurata completamente la influenza della concentrazione che a priori si può prevedere non esser indifferente; è noto infatti che molti acidi di media energia presentano a forte concentrazione un potere conduttore *minore* dei sali alcalini corrispondenti, mentre in soluzione molto diluita hanno una conduttività *maggiore*. Anche l'influenza della energia dell'acido sull'andamento delle singole curve era bensì stata studiata da Miolati, ma non in modo così esauriente come a noi sembrava utile.

Per queste ragioni e per altre che saranno ampiamente esposte nella discussione teorica, abbiamo riputato necessario di studiare l'andamento della conduttività durante la neutralizzazione per numerosi acidi rappresentanti tutti i diversi gradi di energia e tutti i diversi tipi di basicità, e per ognuno di questi eseguire misure a tutte le possibili diluizioni.

Il lavoro del sig. Aita riguarda gli acidi organici monobasici, mentre al dott. Sandonnini furono affidati gli acidi bibasici e tribasici.

Quanto ai metodi sperimentali seguìti, essi furono i soliti; si adoperò un eccellente ponte a rullo (Walzenbrücke) del tipo Kohlrausch modificato: così questo come gli altri strumenti ed accessorî impiegati erano stati forniti da Fritz Köhler di Lipsia. La temperatura veniva mantenuta rigorosamente costante a 25° mediante un grande termostato di Ostwald.

Di ogni acido si faceva una soluzione due volte o cinque volte normale; di questa si prendeva ogni volta un certo numero di centimetri cubici, ai quali si aggiungeva il volume di una soluzione di idrato potassico corrispondente al grado di neutralizzazione che si voleva sperimentare e si portava quindi mediante diluzione al volume occorrente; per alcuni acidi come per l'acido ossalico si fecero serie parallele di misure a scopo di controllo, usando oltre questo procedimento, quello di impiegare miscele in proporzioni opportune di soluzioni di acido e del sale corrispondente, preparate partendo dai sali solidi cristallizzati. Si ebbero sempre risultati completamente coincidenti.

Per ogni acido furono eseguite *undici* serie di misure, e cioè a tutte le diluizioni corrispondenti a

$$V = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024.$$

Per ogni misura venivano fatte tre letture indipendenti, riferendosi a resistenze differenti nella cassetta di confronto.

G. Bruni.

I. — Acidi organici monobasici.

Per avere una serie di acidi monobasici che rappresentassero i diversi gradi di energia, si dovette ricorrere alla chimica organica e si scelsero i seguenti acidi di cui si riportano le costanti di dissociazione K:

Acido	acetico	K = 0,00180
»	formico	» 0,214
»	monocloroacetico . . .	» 0,155
»	cianacetico	» 0,37
»	dicloroacetico	» 5,1
»	tricloroacetico	K superiore a 15.

In questa prima Nota si dànno i risultati ottenuti coi primi tre di questi acidi.

Di ognuno di essi si danno due tabelle, la prima contenente i valori delle conduttività specifiche, la seconda quelli delle conduttività molecolari; su questo punto occorrerà soffermarsi brevemente. Gli autori precedenti indicavano sempre le sole conduttività specifiche, ciò che operando ad una sola

concentrazione era perfettamente sufficiente. Siccome noi ci proponiamo soprattutto di confrontare gli andamenti alle diverse concentrazioni, era necessario di ricorrere a valori paragonabili; noi adoperiamo quindi le conduttività molecolari, indicando con ciò le conduttività di quel volume che contiene una grammi-molecola dell'acido, libero o salificato, in cui cioè la somma delle grammi-molecole di acido e di sale è = 1. Naturalmente i valori per le soluzioni contenenti un eccesso di base si trovano solamente nelle tabelle delle conduttività specifiche. I valori delle conduttività molecolari sono espressi dai diagrammi in cui sulle ascisse sono portate le proporzioni fra acido e base e sulle ordinate le conduttività in unità Ohm reciproche.

Per gli acidi e per alcuni sali neutri sono riportati fra parentesi i valori precedentemente trovati da Ostwald, che come si vede concordano sempre bene coi nostri.

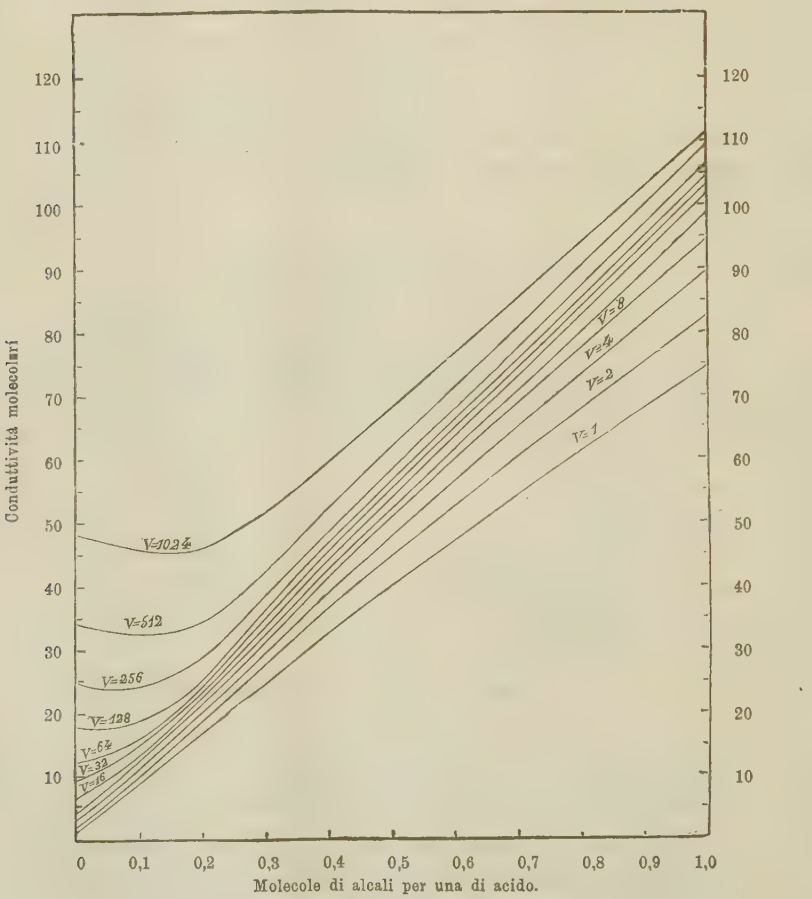


Fig. 1. — Acido acetico + KOH.

TABELLA I.

Acido acetico + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	1,48	1,13	0,82	0,58	0,41	0,29	0,19	0,14	0,098	0,067	0,047
0,1	8,90	4,98	2,64	1,40	0,75	0,41	0,24	0,15	0,095	0,064	0,044
0,2	16,8	9,16	5,06	2,62	1,37	0,70	0,36	0,19	0,112	0,067	0,045
0,4	32,5	18,4	9,81	5,01	2,62	1,33	0,69	0,33	0,172	0.101	0,058
0,6	47,6	26,8	14,5	7,52	3,83	1,93	0,99	0,56	0,26	0,14	0,073
0,8	60,2	34,2	18,3	9,71	4,99	2,56	1,30	0,66	0,34	0,18	0,093
1,0	74,7	41,3	22,4	11,8	6,18	3,18	1,62	0,82	0,41	0,21	0,109
1,2	93,5	53,7	29,3	15,2	7,87	4,06	2,08	1,06	0,54	0,27	0,14

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	1,48	2,26	3,28	4,64 (4,63)	6,50 (6,50)	9,28 (9,20)	12,2 (12,9)	17,9 (18,1)	25,1 (25,4)	34,3 (34,3)	48,1 (49,0)
0,1	8,90	9,96	10,5	11,2	12,1	13,3	15,6	19,0	24,5	32,9	45,8
0,2	16,8	18,3	20,2	20,9	21,9	22,5	23,5	25,0	28,8	34,4	46.0
0,4	32,5	36,8	39,2	40,1	41,9	42,7	44,4	45,7	48,7	51,3	59,5
0,6	47,6	53,6	58,0	60,2	61,3	62,1	63,3	66,5	67,8	71,7	75.2
0,8	60,2	68,3	73,4	77,6	79,8	82,0	83,2	84,4	87,0	92,1	95.2
1,0	74,7	82,7	89,7	94,7	98,9	102,0 (98,8)	103,9 (101,4)	104,8 (104,3)	106,7 (106,6)	109,5 (109,5)	111,6 (111.7)

Tabella II.

Acido formico + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	5,8	3,95	2,75	1,95	1,46	0,95	0,643	0,46	0,312	0,216	0,137
0,05	7,3	4,44	2,82	1,86	1,20	0,89	0,635	0,43	0,302	0,205	0,133
0,1	11,7	6,52	3,67	2,16	1,32	0,86	0,606	0,41	0,288	0,191	0,127
0,15	16,5	8,99	4,87	2,90	1,53	0,90	0,601	0,40	0,280	0,182	0,123
0,2	20,2	11,2	6,00	3,27	1,72	0,96	0,644	0,41	0,268	0,173	0,116
0,3	29,0	16,0	8,45	4,47	2,34	1,25	0,776	0,45	0,276	0,167	0,106
0,4	38,8	21,4	11,0	5,74	3,02	1,60	0,90	0,51	0,281	0,169	0,100
0,5	45,9	25,3	13,4	7,12	3,74	1,95	1,03	0,57	0,31	0,177	0,102
0,6	55,1	29,8	16,1	8,30	4,24	2,33	1,21	0,64	0,35	0,186	0,106
0,8	71,5	39,8	20,8	10,9	5,64	2,97	1,54	0,79	0,40	0,211	0,114
1,0	88,5	47,8	25,6	13,2	6,93	3,63	1,85	0,95	0,48	0,245	0,124
1,2	119,1	62,4	33,8	17,5	8,91	4,62	2,39	1,23	0,63	0,343	0,177

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	5,8	8,0	11,3	16,4 (16,2)	23,1 (22,6)	31,8 (31,2)	43,8 (43,2)	59,7 (59,2)	81,5 (80,6)	110,0 (108,8)	141,5 (143,6)
0,05	7,3	8,8	11,4	14,9	19,3	28,6	40,7	55,4	77,4	105,3	136,6
0,1	11,7	12,0	14,7	17,3	21,2	27,5	38,8	52,3	73,3	98,0	132,0
0,15	16,5	17,9	19,5	21,5	24,5	29,5	39,4	50,9	71,7	92,3	126,7
0,2	20,2	22,4	24,1	26,2	29,5	31,7	41,2	52,5	67,6	88,7	121,2
0,3	29 0	32,0	33,8	35,8	37,5	40,2	49,5	57,6	69,8	85,5	108,3
0,4	38.8	42,9	44.1	45,9	48,3	51,2	57,6	65,3	73,0	86,5	102,0
0,5	45,9	50,3	53,6	57,0	59,8	62,4	66,1	72,4	80,5	90,7	104,6
0,6	55,1	59,6	64,5	66,0	68,6	74,4	77,2	80,6	88,4	95,6	108,9
0,8	71,5	79,6	83,4	87,6	90,4	95,5	98,8	101,6	103,8	108,2	117,2
1,0	88,5	95,6	102,4	106,0	111,1	116,5 (112,8)	118,9 (115,8)	121,8 (119,9)	124,6 (122,3)	125,8 (124,8)	126,8 (127,6)

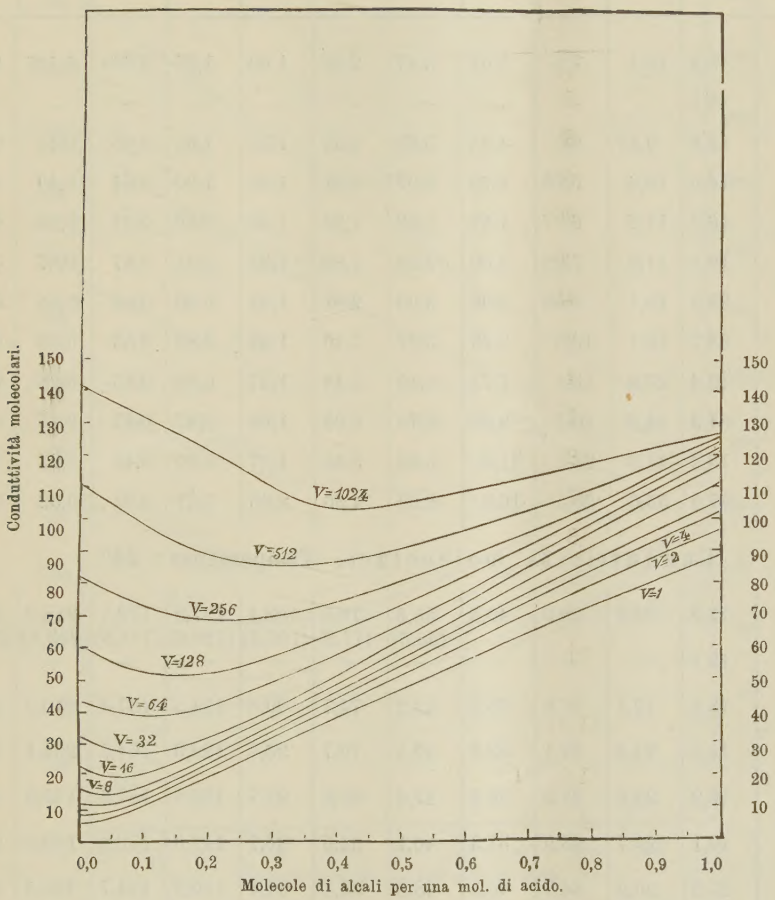


FIG. 2. — Acido formico + KOH.

TABELLA III.

Acido monocloroacetico + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	13,2	10,1	7,2	5,04	3,47	2,46	1,60	1,07	0,669	0,427	0,257
0,025	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	13,8	9,57	6,8	4,85	3,25	2,33	1,55	1,05	0,65	0,41	0,250
0,1	14,0	10,6	6,78	4,75	3,07	2,21	1,50	1,00	0,64	0,40	0,241
0,15	16,9	11,2	6,87	4,52	2,98	1,99	1,43	0,96	0,61	0,38	0,233
0,2	19,1	11,8	7,28	4,66	2,88	1,88	1,35	0,91	0,57	0,37	0,220
0,3	25,3	15,1	8,68	5,06	3,03	2,01	1,31	0,86	0,56	0,35	0,212
0,4	33,7	18,1	10,3	5,73	3,27	2,10	1,31	0,83	0,53	0,32	0,201
0,6	49,3	27,3	15,1	7,71	4,40	2,44	1,37	0,82	0,45	0,28	0,173
0,8	64,3	34,2	18,7	9,68	5,75	3,05	1,62	0,87	0,44	0,25	0,142
1,0	73,2	41,3	22,8	11,8	6,64	3,45	1,77	0,90	0,46	0,23	0,120
1,2	97,9	55,6	30,5	16,2	8,63	4,60	2,36	1,27	0,61	0,32	0,170

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	13,2	20,3	28,9	40,5	55,6 (56,6)	78,8 (77,2)	103,4 (103,2)	137,2 (136,2)	172,1 (174,8)	218,9 (219,4)	263,4 (265,7)
0,025	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	13,8	19,1	27,6	38,8	52,2	74,7	99,6	134,5	167,4	210,0	256,4
0,1	14,0	21,2	27,1	38,0	49,4	70,7	96,3	129,0	164,5	204,1	246,9
0,15	16,9	22,6	27,5	36,3	47,6	67,5	91,7	123,8	157,6	195,3	238,3
0,2	19,1	23,7	28,9	37,3	46,1	64,6	86,7	117,0	152,8	192,5	233,3
0,3	25,3	30,2	34,7	40,5	48,5	64,4	84,4	110,3	144,7	180,5	218,2
0,4	33,7	37,0	41,3	45,8	52,7	67,2	84,3	105,5	134,6	168,1	205,9
0,6	49,3	54,6	58,4	61,7	70,4	78,0	88,1	106,2	126,1	147,7	177,7
0,8	64,3	68,4	75,0	78,3	92,0	97,8	104,1	112,4	121,2	128,0	145,1
1,0	73,2	82,6	91,3	94,5	106,3	110,4	113,6	115,4	117,7	118,5	122,8

Nel periodo di tempo intercorso fra la presentazione di questa Nota (2 Agosto) e la sua pubblicazione è comparso nella Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd., 63, Heft 6 (21 Agosto) un lavoro di A. Thiel e H. Roemer contenenti interessanti ricerche sullo stesso argomento qui trattato. Essi hanno fra altro trovato alcuni esempi dei minimi di conduttività che si riscontrano in molte delle nostre curve. Delle loro conclusioni mi occuperò nella annunciata nota teorica.

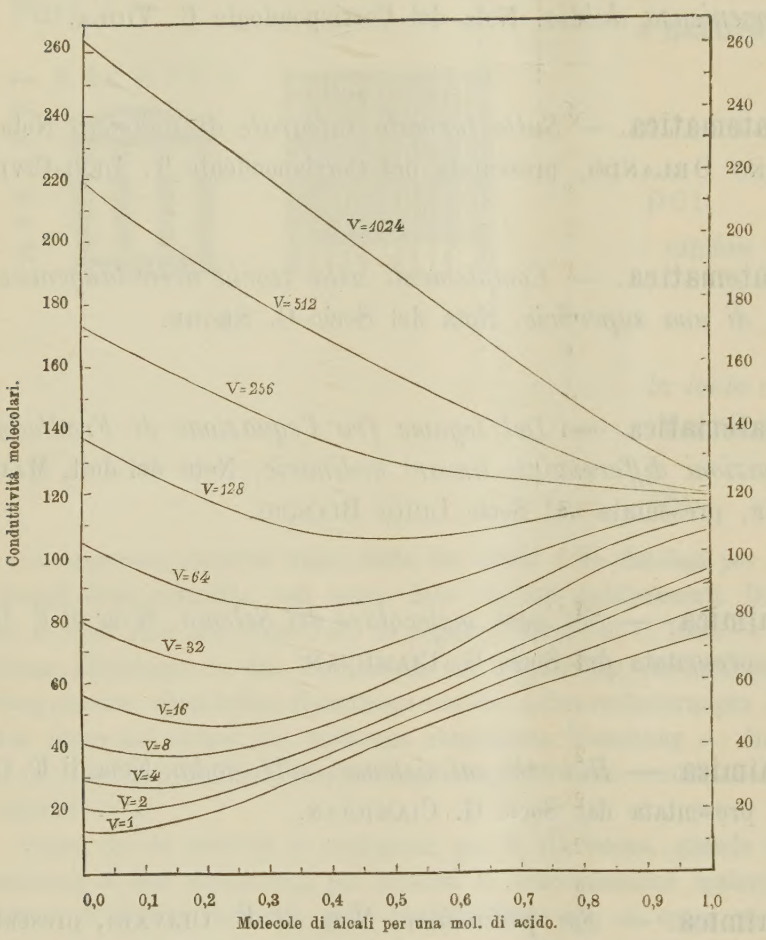


Fig. 3. — Acido monocloroacetico + KOH.

Note presentate all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

Mineralogia. — *Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Matematica. — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Matematica. — *Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie.* Nota del Socio C. Segre.

Matematica. — *Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie.* Nota del dott. Mauro Picone, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio.* Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Ricerche sul sistema: solfo-iodio.* Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sui poliioduri.* Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.